Darstellung und thermischer Abbau von Boranaten komplexer Ionen einiger Übergangselemente

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Walter Müller

Leipzig

1961

Darstellung und thermischer Abbau von Boranaten komplexer Ionen einiger Übergangselemente

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Walter Müller

Leipzig

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Herr Prof.Dr. P. W. Schenk
Herr Prof.Dr. K. F. Jahr

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1961
Tag der Promotion: - 9. Dez. 1961

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung S.1

II. Literaturbericht S.1

III. Versuchsmethodik S.6

IV. Ergebnisse S.8

A. Darstellung von Boranaten komplexer Ionen einiger Übergangselemente S.8

1. Arbeitsmethoden S.8

a) Versuchsanordnungen S.8

b) Ausgangssubstanzen S.16

c) Analysenmethoden S.17

2. Arbeitsausführung S.18

a) Hexamminkobalt(II)boranat S.18

b) Hexammin-nickel(II)boranat S.26

c) Hexammincadmium(II)boranat S.29

d) Tetramminzink(II)boranat S.32

e) Diamminsilber(I)boranat S.35

f) Tetramminkupfer(II)boranat S.38

g) Darstellungsversuche mit anderen Liganden S.41

B. Thermischer Abbau der Übergangsmetall-komplexboranate S.42

1. Arbeitsmethoden S.42

a) Versuchsanordnung S.42

b) Bestimmung der Gerätekonstanten S.45

2. Arbeitsausführung S.46

a) Isothermer Abbau des Hexamminkobalt(II)-boranates S.46

b) Isothermer Abbau des Hexammin-nickel(II)-boranates S.61

c) Isothermer Abbau des Hexammincadmium(II)-boranates S.74

d) Isothermer Abbau des Tetramminzink(II)-boranates S.77

e) Isothermer Abbau des Diamminsilber(I)-boranates S.80

C. Untersuchung der Oberflächeneigenschaften des Hexamminkobalt(II)boranates und des Hexammin-nickel(II)boranates nach vorausgegangener thermischer Zersetzung im Wasserstoffstrom S.83

1. Arbeitsmethoden S.83

a) Versuchsanordnung S.83

b) Bestimmung der Gerätekonstanten S.85

2. Arbeitsausführung S.86

a) Äthylenhydrierung mit Testkatalysatoren S.88

b) Äthylenhydrieru g mit Hexamminkobalt(II)-boranat S.91

c) Äthylenhydrierung mit Hexammin-nickel(II)-boranat S.93

V. Diskussion S.94

VI. Zusammenfassung S.98

VII. Literaturverzeichnis S.100

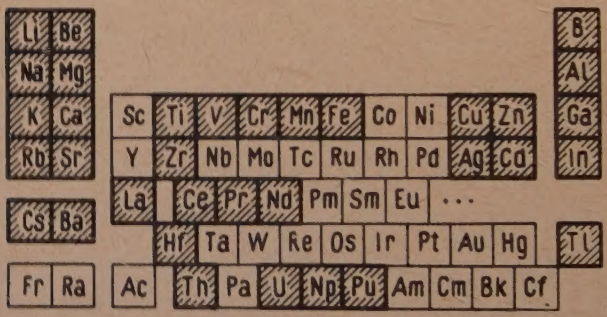
I.Einleitung:

Als die grundlegenden Arbeiten der Komplexchemie entstanden,waren Boranate noch nicht bekannt.Es scheint daher wichtig,zu untersuchen,ob sich Komplexverbindungen mit dem Boranat-Anion innerhalb oder außerhalb des Metallkomplexes darstellen lassen.Als Ligand ist Ammoniak aus verschiedenen Gründen besonders für die ersten Untersuchungen geeignet: 1.Es liegt genügend experimentelles Material vor.2.Die Ammoniakate sind leicht analysierbar,relativ stabil und einem thermischen Abbau unterziehbar.3.Von den Ammoniakaten läßt sich auf die Bildung anderer Metallkomplexboranate schließen. Darstellungsmöglichkeiten und thermischer Abbau von Übergangsmetallkomplexboranaten mit Ammoniak als Ligand werden in dieser Dissertation beschrieben.

II. Literaturbericht:

Die ersten Boranate wurden von SCHLESINGER (1) und seinen Mitarbeitern im Jahre 1940 dargestellt.Untersuchungen der Struktur und Eigenschaften führten zur Klassifizierung in salzartige und nichtsalzartige Boranate.Die salzartigen Verbindungen bilden Ionenkristalle,bei denen das Boranat-Ion als Anion im Gitter eingebaut ist (2). Zu ihnen zählen z.B. die Alkaliboranate,das Magnesiumboranat und das Uranboranat.Solche Verbindungen haben einen hohen Schmelzpunkt,sind nichtflüchtig,thermisch stabil und wasserlöslich.Dagegen zeigen die nichtsalzartigen Boranate Strukturen mit Wasserstoffbrücken-

bindung (3).Sie sind gewöhnlich die flüchtigsten Verbindungen des betreffenden Elementes,meistenteils Flüssigkeiten mit einem bestimmten Siedepunkt,von geringer thermischer Stabilität und von großer Hydrolyseempfindlichkeit.Zu ihnen gehören das Aluminiumboranat,das Berylliumboranat und das Thoriumboranat.Auch die ätherlöslichen Boranate des Kupfers,Silbers,Zinks,Cadmiums, Titans und Eisens werden als feste Substanzen zu den nichtsalzartigen Verbindungen gerechnet (9).
Abbildung 1 gibt eine Übersicht der bisher bekannten Boranate (4).Von den schraffierten Elementen sind Boranate hergestellt worden.
Abbildung 1



Die Darstellung der Boranate läßt sich schematisch als Lewissche Säuren-Basen-Reaktion beschreiben (5). Die Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems haben im Grundzustand die allgemeine Elektro-

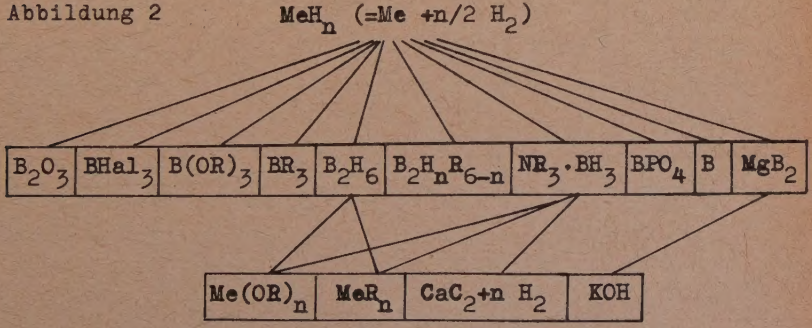
nenkonfiguration $ns^2\ np^1$. Infolge leichter Promovierung zu $ns^1\ np^2$ treten die Elemente Bor und Aluminium gewöhnlich dreibindig auf (6). Ihre monomeren Hydride sind koordinativ ungesättigt und lassen sich leicht zum komplexen Hydrid stabilisieren. Dabei wird die unbesetzte, energiearme Elektronenbahn von einem H^- - Ion beansprucht. Man erhält so die Boranate, Alanate und Gallanate:

Lewis-Säure (Akzeptor)	+	Lewis-Base (Donor)	=	komplexes Hydrid (Komplex)
BH_3	+	H^-	=	BH_4^-
AlH_3	+	H^-	=	AlH_4^-
GaH_3	+	H^-	=	GaH_4^-

Mit Hilfe der Lewisschen Säuren-Basen-Reaktion lassen sich alle Boranatsynthesen leicht als Hydridreaktionen erklären, wobei nur das Hydrid mit negativerer H-Teilladung als Elektronendonor wirken kann und zur Bildung des Komplexhydrides führt.

Abbildung 2 gibt ein Schema der wichtigsten Boranat-Synthesen (7).

Abbildung 2



Unter Verwendung der Stabilitätsquotiententheorie (SR-Theorie) von R.T.SANDERSON (8) lassen sich arbeitshypothetische Voraussagen über die Stabilität komplexer Hydride machen,die sich nur bedingt auf Übergangsmetallboranate übertragen lassen,da deren Hydride noch zu wenig erforscht sind.Gewisse Zusammenhänge zwischen dem prozentualen Ionencharakter (I.C.-Wert) und der Zersetzungstemperatur verschiedener Boranate untersuchte G.N.SCHRAUZER (9).Jedoch fehlt auch hier noch das notwendige experimentelle Material.

Bisher wurden Übergangsmetallboranate durch Umsetzung von Metallalkoholaten mit Diboran (4) oder von Metallhalogeniden mit Lithiumboranat in Äther oder anderen polaren Lösungsmitteln dargestellt (10).

Tabelle 1 zeigt die Bildungs- und Zersetzungstemperaturen sowie die I.C.-Werte einiger Übergangsmetallboranate.

Tabelle 1:

Verbindung	Bildungs- temperatur	Zersetzungs- temperatur	I.C.-Wert (nach (9))
$CuBH_4$	- 20°C	0 °C	31 %
$AgBH_4$	- 80°C	- 30 °C	34 %
$Zn(BH_4)_2$	+ 20°C	+ 85 °C	11 %
$Cd(BH_4)_2$	0°C	+ 22° C	15 %
$Co(BH_4)_2$	-	-	-
$Ni(BH_4)_2$	-	-	ca 3%

Die I.C.Werte liegen alle über dem des Diborans von 4.3 % .Für Nickelboranat wurden ca 3 % berechnet (9). Diese Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt worden.Für Kobaltboranat hat Schrauzer keinen I.C.-Wert angegeben.

Versuche zur Darstellung des Kobaltboranates wurden von mehreren Forschern unternommen.SCHLESINGER (11) beschrieb die Umsetzung wässriger Kobaltsalzlösung mit Natriumboranat unter H_2-Atmosphäre.Er erhielt ein schwarzes Produkt der Zusammensetzung Co:B= 1.99: 1. Ob es sich dabei um ein Borid Co_2B oder ein Gemisch der Elemente handelt,wurde von ihm nicht aufgeklärt. A.C.STEWART und GEORGE W.SCHAEFFER (12) beobachteten, daß bei der Umsetzung von Kobaltbromid mit Lithiumboranat in wasserfreiem Äther bei 0^oC ein schwarzes Produkt der Zusammensetzung Co : B = 1 : 2 entsteht.Auch sie untersuchten nicht,ob dabei ein Borid CoB_2 oder ein Gemisch der Elemente vorlag.Experimente bei tieferen Temperaturen führten zum gleichen Endergebnis;jedoch wurde beim Erwärmen des mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gemisches von Äther,Kobaltbromid und Lithiumboranat ein grau-weißes Zwischenprodukt beobachtet,das sich in wenigen Augenblicken zersetzte.

G.MONNIER (13) erhielt bei - 80^o C „stabile Lösungen", die sich bei - 20^o C zu einem schwarzen Produkt zersetzten.Statt Kobaltbromid verwendete er Lithium-tetrabromo-cobaltat(II):

$$Li_2(CoBr_4) + 2\ LiBH_4 \xrightarrow[-80^{\circ}C]{\text{Äther}} Co(BH_4)_2 + 4\ LiBr$$

Das Zersetzungsprodukt enthielt Co : B = 1 : 2 .Ob es sich bei der „stabilen Lösung" um ein komplex gelöstes Kobaltboranat handelt,ist noch nicht sicher,denn bei so tiefen Temperaturen erscheint es fraglich,ob die Partner miteinander reagiert haben.Unter analogen Bedingungen erhielt Monnier eine grüne Lösung des eventuell solvatisierten Nickelboranates.

Die Bildung eines Kupferkomplexboranates vermutete erstmals E.WIBERG (14).Bei der Zugabe von Pyridin zur Kupferboranatlösung in Äther/Tetrahydrofuran erhielt er einen grünen,kristallisierten Niederschlag,den er nicht weiter analysierte.

R.W.PARRY (15) gewann die ersten bekannten Übergangsmetallkomplexboranate.Bei der Umsetzung von Hexamminkobalt(III)fluorid mit Natriumboranat in flüssigem Ammoniak bei - 45°C erhielt er eine gelbe,kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung $Co(NH_3)_6(BH_4)_3\ NH_3$ und unter Verwendung von Hexamminchrom(III)fluorid die Verbindung $Cr(NH_3)_6(BH_4)_3 1/2NH_3$.

III. Versuchsmethodik:

Nach den bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Ammoniakaten bieten sich folgende Arbeitshypothesen an:

1.Umsetzung der stabilen Übergangsmetallboranate mit gasförmigem Ammoniak.

2.Umsetzung der Übergangsmetallboranate mit flüssigem Ammoniak nach der klassischen Methode des isothermen und isobaren Aufbaus und Abbaus der Ammoniakate.
3.Einleiten von Ammoniakgas in die Lösung eines Übergangsmetallboranates in einem organischen Lösungsmittel.
4.Umsetzung von wasserfreien Metallsalzen oder von Metallkomplexverbindungen mit Natriumboranat in flüssigem Ammoniak.
5.Umsetzung von Metallsalzlösungen mit Natriumboranat in wässrig-ammoniakalischer Lösung.
Von den verschiedenen Möglichkeiten wurde die Umsetzung im wässrig-ammoniakalischen Medium gewählt,da sie sich als die beste Arbeitsmethode erwies.Nach ihr war es nicht notwendig,wasserfreie Metallsalze und leicht zersetzliche Übergangsmetallboranate vorher darzustellen.Auf das Arbeiten im wasserfreien Lösungsmittel konnte verzichtet werden.Das stabilere und wesentlich billigere Natriumboranat fand hierbei Verwendung.
Einige grundsätzliche Schwierigkeiten standen jedoch diesem Darstellungsverfahren gegenüber.Die Umsetzung von Metallsalzlösungen mit Natriumboranat führt wegen des Potentials des Halbelementes von $E^{\circ}_{298} = -1.24$ V für die Reaktion (16)

$$BH_4^- + 8\ OH^- \longrightarrow H_2BO_3^- + 5\ H_2O + 8\ e^-$$

gewöhnlich zu borhaltigen Metallpulvern.Das Experiment schien unter solchen Bedingungen wenig Aussicht auf

Erfolg zu haben.Jedoch bestand noch die Möglichkeit, durch Veränderung der Konzentration und der Versuchstemperatur sowie durch Komplexbildung (17) die Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexboranaten zu erreichen.In zahlreichen Einzelversuchen wurden die Bedingungen studiert und bei den später beschriebenen Darstellungsverfahren berücksichtigt.
Auch die anderen vier Methoden wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexboranaten geprüft.Sie erwiesen sich jedoch nur als bedingt geeignet.
ImRahmen dieser Untersuchungen wurden auch andere Liganden als Komplexbildner herangezogen.Die Ergebnisse werden im Anschluß an die Darstellungsverfahren beschrieben.
Zur Aufklärung der thermischen Stabilität der Übergangsmetallkomplexboranate diente die Methode des isothermen Abbaus mit Hilfe des Tensieudiometers (18 u.19).
Die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften der pyrophoren Abbauprodukte erfolgte durch Äthylenhydrierung nach der Strömungsmethode (20).

IV. Ergebnisse:

A)Darstellung von Boranaten komplexer Ionen einiger Übergangselemente.

1.Arbeitsmethoden

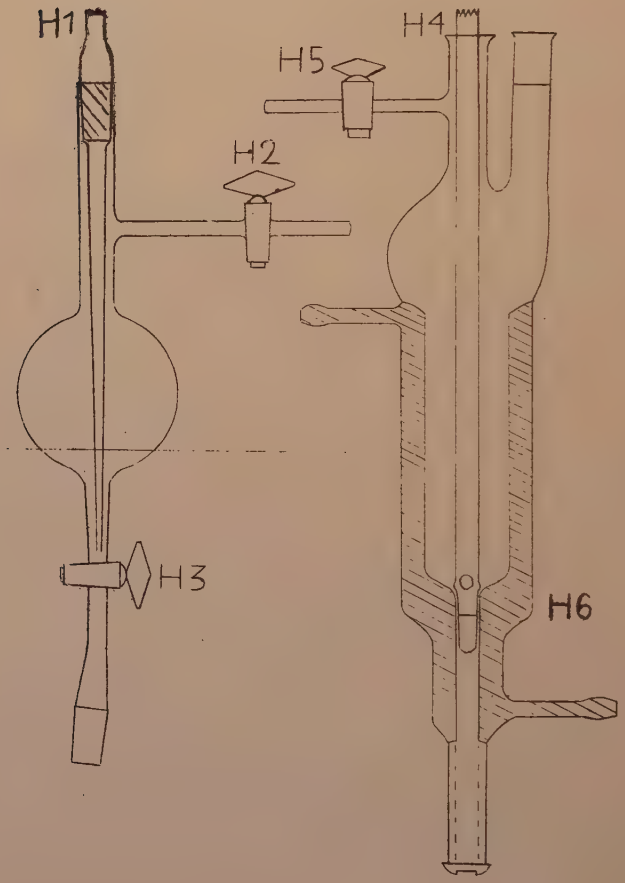
a)Versuchsanordnungen

1')Versuchsanordnung zur Darstellung der Übergangsmetallkomplexboranate.

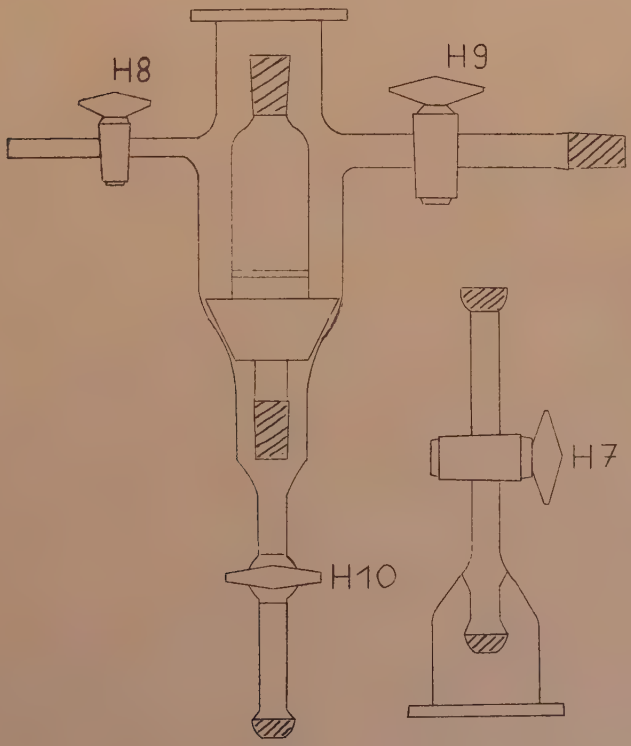
Die gesamte Apparatur wurde in einem Seibert-Stinnes-Rahmen aufgebaut.Zur Kühlung diente ein Kältethermostat KT 60 der Firma Colora.Als Inertgas wurde Glühlampenstickstoff der Firma Osram verwendet.Er wurde in einer Anlage nach F.R.MEYER und G.RONGE (21) gereinigt,in einer Spiralwaschflasche getrocknet und im Gasometer über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt.
Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und in fünf ca 50 cm langen Rohren jeweils über Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumdraht getrocknet.
Zum Absaugen und Trocknen der Komplexverbindungen dienten eine Wasserstrahlpumpe und eine Gasballastpumpe der Firma Leybold.
Die eigentliche Versuchsanordnung bestand aus dem Tropftrichter,dem Kühlreaktor und der Filtriereinrichtung.Der Tropftrichter von ca 100 ml Inhalt enthielt Zu- und Ableitung für Stickstoff (H-1,H-2) und war durch das Ableitungsrohr (H-3) über Schliffverbindung (Kern NS 14.5) mit dem Kühlreaktor verbunden.
Der Kühlreaktor erlaubte ein Arbeiten bis -50°C.
Der Kühlmantel zog sich weit über das Ableitungsrohr nach unten.An ihm waren die Isolierschläuche des KT 60 befestigt.Das rechtwinklig gebogene Stickstoff-Einleitungsrohr (H-4) verschloß im Innern des Kühlreaktors durch Schliffverbindung (NS 10) (H-6) den Reaktionsraum nach unten.Es hatte kurz oberhalb des Kernes (NS10)

eine Öffnung zum Herausperlen des Stickstoffes und war mit einem Gummifinger beweglich dicht über das mittlere Ansatzrohr des Kühlreaktors gezogen.

Abbildung 3: Tropftrichter und Kühlreaktor



Über Kugelschliff war der Kühlreaktor mit dem oberen Teil des Absauggefäßes verbunden,dessen unteres Ende über Kugelschliff zum Wittschen Topf führte,der das Filtrat aufnahm und über eine Wulffsche Flasche an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen war.
Als Absauggefäß diente gewöhnlich das zweiteilige Gefäß mit Planschliff (65/45).Der linke Hahn (H-8) enthielt die Stickstoffzuleitung und der rechte große Hahn(H9) führte über Vakuumrohr und Kühlfalle zur Gasballastpumpe oder über einen Absperrhahn zur Ammoniakanlage.
Abbildung 4: Absauggefäß



Das Frittenrohr (G 3) hatte unten einen Schliffkern und oben eine Hülse (NS 14.5).Es saß dicht auf dem Gummiring des Absauggefäßes.
Für Untersuchungen bei tieferen Temperaturen (z.B. für Kupfer- und Silberkomplexboranate) diente das Absaugrohr mit Kühlmantel,das an Stelle des Absauggefäßes eingebaut war.
Abbildung 5: Absaugrohr mit Kühlmantel

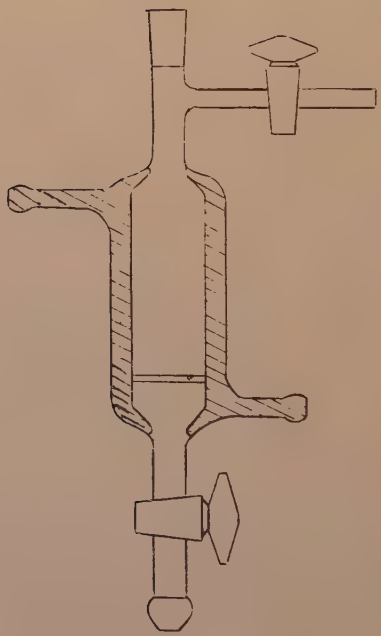
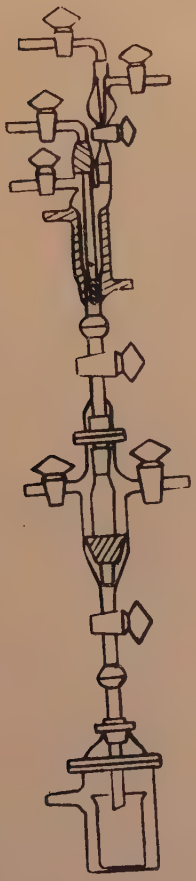


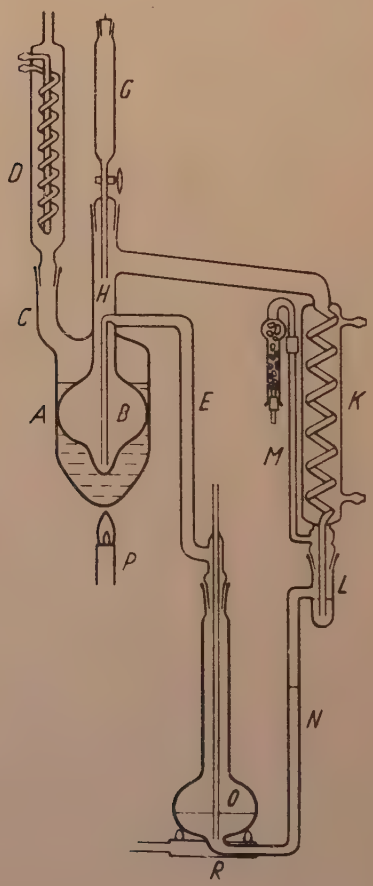
Abbildung 6:Apparatur zur Darstellung der Übergangs-
metallboranate.



2')Versuchsanordnung zur Borbestimmung.

Zur Borbestimmung diente eine von P.EHRLICH und TH.KEIL beschriebene Destillationsapparatur (22). Sie ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

Abbildung 7



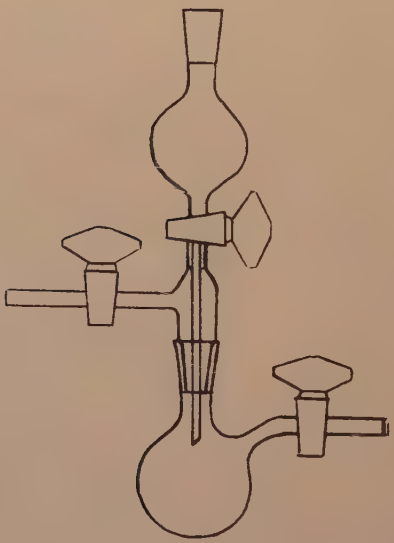
Der Destillationskolben B ist von einem Mantel A umgeben,der etwa bis zu Zweidrittel mit n-Propanol als Heizbadflüssigkeit gefüllt ist.Der Dimrothkühler D kondensiert den verdampfenden Alkohol.Das Methanol-Dampfeinleitungsrohr E reicht bis 2 mm über den Boden des Destillationskolbens.Als Spritzenfänger dient bei H eine Silberspirale.Sie soll mitgerissene Säuretropfen zurückhalten.Bei H wird die Apparatur spannungsfrei mit einer Klammer gehalten.Auf dem Einfüllrohr oberhalb H befindet sich der Tropftrichter G.
Die Kondensation des Ester-Methanoldampfgemisches erfolgt im Schlangenkühler K.Sein Ablauf reicht bis 2 mm über den Boden des Überlaufbechers L.Durch M entweicht der Stickstoff.Ein $CaCl_2$-Rohr verhindert das Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur.Von dem Überlaufbecher L fließt das Kondensat durch das Verbindungsrohr N in das Vorlagegefäß O.Von dort gelangt das Methanol im Kreislauf durch das Dampfeinleitungsrohr E wieder in den Destillationskolben B.In das Vorlagegefäß O führt das Stickstoffeinleitungsrohr.Als Heizung dienen der Brenner P und der Ringbrenner R.

3')Versuchsanordnung zur Bestimmung des Boranatwasserstoffs.

Die Bestimmung des Boranatwasserstoffs erfolgte gasvolumetrisch nach SCHLESINGER (23) durch Säurezersetzung. Der gebildete Wasserstoff wurde mit Kohlendioxid in eine mit Kalilauge gefüllte Gasbürette übergeleitet und volumetrisch bestimmt.Die dazu erforderliche Apparatur

bestand aus einem Kippschen Apparat, zwei Waschflaschen, einem Reaktionskolben mit Tropftrichter und einer Gasbürette. Abbildung 8 zeigt den Reaktionskolben mit Tropftrichter.

Abbildung 8:



b) Ausgangssubstanzen

Als Ausgangssubstanzen dienten folgende Metallverbindungen der Firma Merck, die in ihren Reinheitsgraden den Anforderungen genügten: Kobaltacetat rein; Nickelsulfat reinst; Cadmiumacetat zur Analyse; Zinkacetat rein Erg.B.6;

Kupferacetat neutral krist.Erg.B.6;Silberoxid.
Das verwendete Natriumboranat der Firma Merck oder der Firma Hans-Heinrich-Hütte G.m.b.H. wurde jeweils vor dem Gebrauch aus flüssigem Ammoniak in der Apparatur nach PARRY (15) umkristallisiert und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt.
Als Lösungsmittel diente konzentrierte Ammoniaklösung zur Analyse,Dichte 0.910.Als Waschflüssigkeiten wurden absoluter Äthylalkohol und absoluter Diäthyläther verwendet,die Ammoniak gelöst enthielten.In einigen Fällen wurde auch (ohne Ammoniaksättigung) mit vorgetrocknetem Aceton statt Äthanol gewaschen.

c) Analysenmethoden:

Die Übergangsmetallkomplexboranate wurden entweder nach erfolgter Einwaage oder direkt unter Stickstoffatmosphäre in verdünnten Säuren gelöst und analysiert.
Folgende Analysenmethoden wurden angewandt:

1')Ammoniakbestimmung durch Destillation nach Kjeldahl;

2')Borbestimmung nach P.Ehrlich und Th.Keil unter Berücksichtigung der Angaben von E.SCHULEK (24) und WIBERG (25) als Borsäuretrimethylester-Destillation mit anschließender alkalimetrischer Titration;

3')Boranatwasserstoffbestimmung nach SCHLESINGER (23);

4')Kobaltbestimmung gravimetrisch nach SPACU (26) oder komplexometrisch nach SCHWARZENBACH (27);

5')Nickelbestimmung nach O.BRUNCK (28)mit Diacetyldioxim;

6')Cadmiumbestimmung nach G.SCHWARZENBACH (27) komplexometrisch;

7')Zinkbestimmung nach G.SCHWARZENBACH (27) komplexometrisch;

8')Silberbestimmung nach Volhard (29);

9')Kupferbestimmung nach G.SPACU (30).

2.Arbeitsausführung

a) Hexamminkobalt(II)boranat:

1')Darstellung.

Die beweglichen Teile der Versuchsanordnung (Tropftrichter,Kühlreaktor und Filtriereinrichtung) wurden in dem Seibert-Stinnes-Rahmen aufgebaut und mit den feststehenden Anlagen zur Kühlung,Evakuierung und Gaserzeugung verbunden. Das Reduzierventil der Stickstoffbombe wurde vorsichtig geöffnet und der Betriebsschalter der Gasreinigungsanlage nach MEYER und RONGE eingeschaltet.Mit Hilfe des Regulierwiderstandes und des Thermometers wurde die Arbeitstemperatur der beiden Kupfersäulen auf +180°C eingestellt.Etwa dreißig Minuten lang wurden Tropftrichter,Kühlreaktor und Absauggefäß mit Stickstoff gespült und während des Versuches unter strömender Inertgasatmosphäre belassen.

Zur Kühlung des Reaktors wurde der Kälte-Thermostat KT 60 auf eine Betriebstemperatur von -10°C einreguliert.Im Thermostaten des Gerätes wurden die Waschflüssigkeiten I,II und III auf -10°C vorgekühlt.

Sie waren mit Ammoniak gesättigte organische Lösungsmittel:I = vergällter Äthylalkohol,II = absolutes

Äthanol und III = absoluter Diäthyläther.
Bereitgestellt wurden die getrennten Einwaagen von 2.49 g $Co(CH_3CO_2)_2$ 4 H_2O und 757 mg $NaBH_4$ in verschlossenen Wägegläschen,ein zweiter Tropftrichter für die Versuchsanlage,mehrere gewöhnliche Trichter und Faltenfilter,eine Mensur von 100 ml Inhalt,konzentrierte Ammoniaklösung zur Analyse,ein Dewargefäß mit Trichloräthylen und Trockeneis von -80°C,ein Dewar mit flüssiger Luft und ein Wägegefäß,wie es für Arbeiten am Tensieudiometer verwendet wird,Ein passender Substanzeinfülltrichter,Glasstab,feiner Spatel,Leybold-Vakuumfett und Utensilien zum Schliffreinigen wurden griffbereit gelegt.
Im Absauggefäß ohne Kühlung wurden die Hähne H10,H9 und H8 geschlossen und der Wittsche Topf durch Einschalten der Wasserstrahlpumpe evakuiert.Tropftrichter,Kühlreaktor und Absauggefäß befanden sich unter Druckausgleich.Die Reaktionspartner wurden einzeln über den Tropftrichter in den Kühlreaktor eingeführt.Zunächst erfolgte die Lösung des eingewogenen Kobaltacetats in 50 ml konzentriertem Ammoniak durch perlenden Stickstoff.Nach Öffnen des Hahnes H3 wurde die Lösung über eine Filterplatte in den Kühlreaktor gebracht und dort unter Stickstoffatmosphäre gekühlt.Nach Austausch des Tropftrichters und Verdrängen der Luft bei geöffnetem Hahn H3 wurde anschliessend Natriumboranat in 50 ml Ammoniak in gleicher Weise gelöst und in den Kühlreaktor ohne Zwischenschaltung einer Filterplatte getropft.Die Reaktion begann sofort und war

in einigen Minuten abgelaufen.Ein rosa-kristallines Produkt schied sich aus,das anschließend im Frittenrohr des Absauggefäßes vom Filtrat getrennt und danach mit den Waschflüssigkeiten I,II und III gewaschen und kurz getrocknet wurde.

Dieser Vorgang wurde im wesentlichen durch schnelles Trennen bestimmt.Durch Heben des beweglichen Einleitungsrohres wurde die Schliffverbindung H6 gelöst und durch Öffnen des Hahnes H10 der Absaugvorgang ausgelöst. (Hahn H8 ist dabei geschlossen und darf nur geöffnet werden,wenn die Inertgasleitung zu Tropftrichter und Kühlreaktor bei den Hähnen H1 und H4 geschlossen ist, da sonst infolge des eintretenden Vakuums im Absauggefäß die Flüssigkeiten durch die Schlauchleitungen zurücksteigen müssen).Durch die Hähne H10,H7 und die Schliffverbindung H6 läßt sich das Absaugen und Auswaschen sehr gut regulieren.

Das Auswaschen erfolgte nach dem Absaugen über Tropftrichter und Kühlreaktor nach dem gleichen Prinzip. Durch Alkohol wurden das Wasser und durch Äther der Alkohol verdrängt.Gute Kühlung der Waschflüssigkeiten hielten die abgetrennte Substanz stabil und ermöglichten ein kurzes Abpumpen ohne Zersetzung der Substanz.Dieses Trocknen wurde mit der Gasballastpumpe bei geschlossenen Hähnen H7,H8,H10 und geöffnetem Hahn H9 ausgeführt.Über Hahn H9 wurde auch Ammoniakgas in das Absauggefäß gelegentlich eingeführt und die Substanz im Ammoniakstrom unter Einschaltung der Wasserstrahlpumpe getrocknet.

Am besten erfolgte das Trocknen bei tieferen Temperaturen im Hochvakuum.Die ätherfeuchte Verbindung wurde nach dem Auswaschen im Stickstoffstrom aus dem Absauggefäß herausgenommen und rasch in ein Tensieudiometerwägegefäß,das mit flüssiger Luft oder Trichloräthylen und Trockeneis gekühlt wurde,eingeschüttet.Danach wurde der Konus des Eckhahnes gereinigt und der inzwischen gefettete Schliffkern aufgesetzt.Am Tensieudiometer wurde anschließend bei verschiedenen Temperaturen auf 0 mm Hg abgepumpt und so ein trockenes Produkt erhalten.Dieses wurde unter Kühlung monatelang unzersetzt aufbewahrt und untersucht.

2')Analyse

Kobaltbestimmung:

Die eingewogenen Substanzmengen wurden unter N_2-Atmosphäre in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.Adäquate Mengen wurden in einer Porzellankasserolle eingedampft und mit Schwefelsäure und Methanol von Borsäure befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und nach der Methode von SPACU (26) als Kobalt-pyridin-rhodanid-komplex gravimetrisch bestimmt.In anderen Fällen wurden gleiche Ergebnisse durch komplexometrische Titration nach G.Schwarzenbach (27) erzielt.

Tabelle 2 gibt die Analysenergebnisse an.

Tabelle 2: Analysenergebnisse der Co-Bestimmungen.

Versuch	Einwaage pro 50 ml (mg)	Auswaage pro 50ml (mg)	mg Co/Einwaage Mittelwert	Co (%)
1	312.4	828.8	99.47	31.84
2	257.6	684.7	82.18	31.90
3	269.6	723.2	86.80	32.20
4	218.6	584.4	70.14	32.08
5	207.5	553.0	66.37	31.98
				32.00

Versuch	Einwaage pro 50ml (mg)	ml 0.1 m Komplexon III	mg Co pro Einwaage	Co (%)
1	312.4	16.7	98.43	31.51
2	257.6	13.8	81.33	31.58
3	269.6	15.0	88.41	32.79
4	218.6	11.95	70.43	32.22
5	207.5	11.15	65.72	31.67
				31.95

Ergebnis der Kobaltbestimmung:
Als Mittelwert der Kobaltbestimmung wurden 32.00 % Co gefunden.

Ammoniakbestimmung:
Die eingewogene Substanzmenge wurde entweder unter Kühlung in den Kjeldahlkolben eingeführt und nach schnellem Zusammenbau der Destillationsapparatur im N_2-Strom mit 2n Natronlauge zersetzt oder nach dem bei der Kobaltbestimmung beschriebenen Auflösen in verdünnter Schwefelsäure als Ammoniumsalzlösung der Kjeldahlbestimmung unterworfen. Nach den beiden verschiedenen Analy-

senmethoden wurden gleiche Ergebnisse erzielt.Sie sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:Analysenwerte der Ammoniakbestimmung.

vorgelegt: 200 ml 0.1 n HCl

Versuch	Einwaage (mg)	verbrauchte ml 0.1n HCl	mg NH_3 pro Einwaage	NH_3 (%)
1	318.0	97.2	165.5	52.06
2	248.2	76.0	129.4	52.15
3	212.0	65.5	111.6	52.62
4	198.0	61.5	104.8	52.90
5	231.5	71.1	121.1	52.31
				52.41

Ergebnis der Ammoniakbestimmung:

Als Mittelwert der Ammoniakbestimmung wurden 52.41% NH_3 gefunden.

Boranatwasserstoffbestimmung:

Die Einwaage in den Reaktionskolben (Abb.8) erfolgte durch Rückwägung.Dann wurde der Kolben unter Kühlung in die(Seite 16)beschriebene Analysenapparatur eingebaut und alle Luft in ihr durch Kohlendioxid bis zum Eintreten der Mikroblasen in der mit vierzig prozentiger Kalilauge gefüllten Gasbürette verdrängt.Danach wurde die Luft aus der Gasbürette durch Heben des Niveaugefäßes bei geöffnetem oberen und bei geschlossenem unteren Hahn verdrängt,das Niveaugefäß wieder gesenkt und der untere Hahn der Gasbürette geöffnet.Das langsam einströmende Kohlendioxid wurde von der Kalilauge ab-

sorbiert.Der Tropftrichter wurde mit 25 ml 4n Schwefelsäure gefüllt und mit einem Schlauch an seinem oberen Ende dicht verbunden.Durch Hineindrücken der Säure in den Reaktionskolben wurde ein Entweichen des sofort entstehenden Wasserstoffs durch den Hahn des Tropftrichters verhindert.Die Substanz wurde völlig aufgelöst und der entbundene Wasserstoff im Kohlendioxidstrom in die Gasbürette überführt.Die Zersetzung war beim erneuten Auftreten der Mikroblasen beendet.Das gebildete Gasvolumen wurde abgelesen und daraus wurde die Wasserstoffmenge berechnet.

Tabelle 4: Analysenwerte der Boranatwasserstoffbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	ml Gas	p (Torr)	t (°C)	p korr.	H^- (%)
1	83.7	89.4	745.2	22	723	4.29
2	78.9	83.1	745.2	22	723	4.17
3	69.8	72.7	758.4	20	738	4.24
4	64.0	64.9	763.5	23	739	4.09
5	75.8	77.4	768.3	22	746	4.17
6	55.0	58.4	770.0	23	746	4.39
						4.23

Ergebnis der Boranatwasserstoffbestimmung:

Als Mittelwert der Bestimmung des Boranatwasserstoffs wurden 4.23 % H^- gefunden.

Borbestimmung:

Zur Bestimmung des Borgehaltes der Substanz wurde die Einwaage in einem kleinen Halbmikrowägeröhrchen

in die Destillationsapparatur (Abb.7) eingeführt und nach der Veresterung im Kreislauf destilliert.In einigen Fällen wurde die zu Borsäure hydrolysierte Substanz in die Apparatur gefüllt und durch Destillation des Esters abgetrennt .Schließlich wurde versucht,im Filtrat der Kjeldahlbestimmung durch Titration mit Natronlauge bei Gegenwart von Mannit die Borsäure direkt zu bestimmen.Jedoch schwankten hierbei die Werte und waren gewöhnlich um 2-3 % absolut zu hoch.Durch das lange Kochen im Kjeldahlkolben wurden Borsäure und Kieselsäure gelöst und führten zu höheren Analysenwerten.Durch Verwendung von Sodalösung ließen sich die Fehler verringern. Der destillierte Borsäuretrimethylester wurde verseift und in einem Quarzerlenmeyerkolben auf dem Wasserbade erwärmt, um den Alkohol zu entfernen.Anschließend wurde mit verdünnter Salzsäure gegen Mischindikator 5 neutralisiert.Die abgekühlte Lösung wurde mit Mannit versetzt und gegen α-Naphtholphthalein mit 0.1n Natronlauge titriert.

Tabelle 5:Analysenwerte der Borbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	titrierte ml 0.1n NaOH	mg B pro Einwaage	B (%)
1	88.1	9.2	9.95	11.30
2	139.8	14.7	15.90	11.38
3	116.0	12.4	13.43	11.57
4	235.8	25.1	27.16	11.52
5	175.3	18.6	20.12	11.48
				11.45

Ergebnis der Borbestimmung:

Als Mittelwert der Borbestimmung wurden 11.45 % B gefunden.

3')Identifizierung.

Das rosa-kristalline Produkt unterschied sich schon in seiner Farbe vom bekannten gelben Hexamminkobalt(III)boranat.Die berechneten Analysenwerte für beide Hexamminkobaltboranate werden in Tabelle 6 mit den gefundenen Werten verglichen.

Tabelle 6:

Verbindung	Co(%)	NH_3(%)	B(%)	H^-(%)
gefunden	32.0	52.41	11.45	4.23
$Co(NH_3)_6(BH_4)_2$ berechnet	30.88	53.55	11.34	4.23
$Co(NH_3)_6(BH_4)_3$ berechnet	26.4	53.50	14.60	5.40

Wegen der guten Übereinstimmung der Analysenwerte und der Farbe des Komplexsalzes wurde die Verbindung als Hexamminkobalt(II boranat identifiziert.

b)Hexammin-nickel(II)-boranat:

1')Darstellung.

Die Darstellung erfolgte nach der auf Seite 18 ausführlich beschriebenen Methode.Es wurden 2.81 g $NiSO_4$ 7 H_2O in 50 ml konzentriertem Ammoniak gelöst und mit der Lösung von 757 mg $NaBH_4$ in 50 ml konzentriertem Ammoniak im Kühlreaktor unter Stickstoffatmosphäre bei -10°C Arbeitstemperatur umgesetzt. Das blauviolette Reaktionsprodukt wurde abfiltriert,mit den drei Waschflüssigkeiten gewaschen und kurz getrocknet.

2') Analyse.

Nickelbestimmung:

Die eingewogene Substanz wurde,wie beim Kobalt beschrieben, vorbehandelt und von Borsäure befreit.Nach Lösen des Rückstandes wurde Nickel nach BRUNCK (28) als Nickeldiacetyldioxim-komplex gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 7:Analysenwerte der Nickelbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	mg Ni/Einwaage	Ni (%)
1	101.0	152.0	30.88	30.57
2	113.0	168.3	34.19	30.26
3	129.1	192.6	39.13	30.31
4	156.5	234.8	47.70	30.48
5	92.6	138.2	28.08	30.32
				30.39

Ergebnis der Nickelbestimmung:
Als Mittelwert der Nickelbestimmung wurden 30.39 % Nickel gefunden.

Ammoniakbestimmung:

wie auf Seite 22 beschrieben;vorgelegt 200 ml 0.1n HCl.

Tabelle 8:Analysenwerte der Ammoniakbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	verbrauchte ml 0.1n HCl	mg NH_3 pro Einwaage	NH_3(%)
1	293.5	92.5	157.5	53.68
2	393.0	124.6	212.2	54.00
3	261.2	82.7	140.8	53.93
4	243.8	76.9	131.0	53.72
5	221.7	70.2	119.6	53.93
				53.85

Ergebnis der Ammoniakbestimmung:

Als Mittelwert der Ammoniakbestimmung wurden 53.85 % NH_3 gefunden.

Bestimmung des Boranatwasserstoffes:

wie auf Seite 23 beschrieben.

Tabelle 9:Analysenwerte der Boranatwasserstoffbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	ml abgel.	p (Torr)	t (°C)	p korr.	H^-(%)
1	72.0	77.9	763.3	22	724	4.29
2	64.5	68.4	764.8	24	739	4.26
3	81.0	84.3	762.9	23	739	4.20
4	65.9	66.5	761.4	21	740	4.10
5	55.9	58.2	768.1	22	745	4.25
						4.22

Ergebnis der Boranatwasserstoffbestimmung:

Als Mittelwert für die Boranatwasserstoffbestimmung wurden 4.22 % H^- gefunden.

Borbestimmung:

wie auf Seite 24 beschrieben.

Tabelle 10:Analysenwerte der Borbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	titrierte ml 0.1n NaOH	mg B pro Einwaage	B (%)
1	81.1	8.50	9.20	11.48
2	105.0	11.40	12.33	11.75
3	149.0	16.25	17.58	11.80
4	92.1	9.70	10.50	11.40
5	130.0	13.90	15.04	11.57
				11.68

Ergebnis der Borbestimmung:

Als Mittelwert für die Borbestimmung wurden 11.68 % B gefunden.

3')Identifizierung.

In Tabelle 11 werden die gefundenen Werte mit den für Hexamminnickel(II)boranat berechneten Analysenwerten verglichen.

Tabelle 11:

Verbindung	Ni (%)	NH_3 (%)	B (%)	H^- (%)
gefunden	30.39	53.85	11.68	4.22
$Ni(NH_3)_6(BH_4)_2$ berechnet	30.79	53.62	11.35	4.24

Das blauviolette Komplexboranat entspricht in seiner Zusammensetzung der Hexamminnickelverbindung.Auch in seiner Farbe stimmt es mit den entsprechenden Nickelkomplexen überein. Die Verbindung wurde daher als Hexamminnickel(II)boranat identifiziert.

c) Hexammin-cadmium(II)boranat:

1')Darstellung.

Die Darstellung wurde auf Seite 18 beschrieben.Es wurden 5.33 g $Cd(CH_3CO_2)_2$ 2 H_2O in 50 ml konzentriertem Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von 1.514 g $NaBH_4$ in 5 ml konzentriertem Ammoniak im Kühlreaktor umgesetzt.Das farblose, kristallisierte Reaktionsprodukt wurde isoliert,gewaschen und getrocknet.

2') Analyse.

Cadmiumbestimmung:

Die Substanz wurde wie auf Seite 21 beschrieben vorbehandelt. Cadmium wurde komplexometrisch nach SCHWARZENBACH (27) bestimmt.

Tabelle 12:Analysenwerte der Cadmiumbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	ml 0.1 m Komplexon III	mg Cd pro Einwaage	Cd (%)
1	240.5	9.8	110.2	45.80
2	362.4	14.7	165.2	45.60
3	206.2	8.3	93.3	45.25
4	158.8	6.4	73.6	45.30
3	192.5	7.8	87.7	45.55
				45.50

Ergebnis der Cadmiumbestimmung:

Als Mittelwert für die Cadmiumbestimmung wurden 45.50 % Cd gefunden.

Ammoniakbestimmung:

wie auf Seite 22 beschrieben;vorgelegt 200 ml 0.1 n HCl.

Tabelle 13:Analysenwerte der Ammoniakbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	verbrauchte ml 0.1 n HCl	mg NH_3 pro Einwaage	NH_3 (%)
1	353.1	84.6	144.1	40.86
2	319.9	77.2	131.5	41.11
3	273.6	66.2	112.7	41.20
4	438.5	105.0	178.8	40.77
5	387.5	92.3	157.2	40.56
				40.90

Ergebnis der Ammoniakbestimmung:

Als Mittelwert für die Ammoniakbestimmung wurden 40.90 % NH_3 gefunden.

Bestimmung des Boranatwasserstoffes:

wie auf Seite 23 beschrieben.

Tabelle 14:Analysenwerte der Boranatwasserstoffbestimmung

Versuch	Einwaage (mg)	ml abgel.	p (Torr)	t (°C)	p korr.	H^-(%)
1	96.2	76.5	745.2	22	723	3.15
2	101.0	82.1	746.3	21	725	3.24
3	134.2	97.4	764.7	22	742	2.95
4	67.1	53.4	745.8	22	723	3.15
5	94.0	69.5	770.2	23	746	3.01
						3.10

Ergebnis der Boranatwasserstoffbestimmung:

Als Mittelwert für die Boranatwasserstoffbestimmung wurden 3.10 % H^- gefunden.

Borbestimmung:

wie auf Seite 24 beschrieben.

Tabelle 15:Analysenwerte der Borbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	titrierte ml 0.1 n NaOH	mg B pro Einwaage	B (%)
1	123.7	10.20	11.03	8.92
2	119.3	9.65	10.68	8.75
3	103.7	8.45	9.14	8.82
4	90.8	8.50	8.12	8.94
5	128.8	10.80	11.68	9.07
				8.90

Ergebnis der Borbestimmung:

Als Mittelwert für die Borbestimmung wurden 8.90 % B gefunden.

3')Identifizierung.

Die gefundenen Mittelwerte wurden in Tabelle 16 mit den für verschiedene Cadmiumkomplexverbindungen berechneten Werten verglichen.

Tabelle 16:

Verbindung	Cd (%)	NH_3 (%)	B (%)	H^- (%)
gefunden	45.50	40.90	8.90	3.10
$Cd(NH_3)_6(BH_4)_2$ berechnet	46.01	41.83	8.86	3.30
$Cd(NH_3)_5(BH_4)_2$ berechnet	49.46	37.47	9.52	3.55
$Cd(NH_3)_4(BH_4)_2$ berechnet	53.47	32.40	10.29	3.84

Aus Tabelle 16 geht hervor,daß die gefundenen Analysenwerte am besten mit den Werten für Hexammincadmium(II)boranat übereinstimmen.

d) Tetrammin-zink(II)boranat:

1') Darstellung.

Die Darstellung des farblosen,kristallinen Produktes erfolgte nach der gleichen Methode.Es wurden 4.39 g $Zn(CH_3CO_2)_2$ 2 H_2O in 50 ml konzentriertem Ammoniak gelöst und mit der Lösung von 1.514 g $NaBH_4$ in 5 ml konzentriertem Ammoniak im Kühlreaktor bei -10°C unter Stickstoff umgesetzt.Das Reaktionsprodukt wurde isoliert,gewaschen und getrocknet.

2') Analyse.

Zinkbestimmung:

Die Substanz wurde wie auf Seite 21 beschrieben vorbehandelt. Zink wurde komplexometrisch nach SCHWARZENBACH (27) bestimmt.

Tabelle 17:Analysenwerte der Zinkbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	ml 0.1 m Komplexon III	mg Zn pro Einwaage	Zn (%)
1	143.6	8.75	57.2	39.84
2	165.6	9.80	64.1	38.69
3	208.9	12.30	80.4	38.50
4	197.9	11.95	78.1	39.48
5	174.3	10.40	68.0	39.01
				39.10

Ergebnis der Zinkbestimmung:

Als Mittelwert für die Zinkbestimmung wurden 39.10 % Zn gefunden.

Ammoniakbestimmung:

wie auf Seite 22 beschrieben;vorgelegt 200 ml 0.1n HCl.

Tabelle 18:Analysenwerte der Ammoniakbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	verbrauchte ml 0.1n HCl	mg NH_3 pro Einwaage	NH_3(%)
1	393.3	94.5	160.9	40.92
2	469.4	112.4	191.4	40.78
3	309.1	74.6	127.1	41.10
4	284.0	67.5	115.0	40.48
5	345.5	82.6	140.7	40.72
				40.80

Ergebnis der Ammoniakbestimmung:

Als Mittelwert für die Ammoniakbestimmung wurden 40.80 % NH_3 gefunden.

Bestimmung des Boranatwasserstoffes:

wie auf Seite 23 beschrieben.

Tabelle 19:Analysenwerte der Boranatwasserstoffbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	ml abgelesen	p (Torr)	t (°C)	p korr.	H^- (%)
1	75.2	89.5	745.2	22	723	4.70
2	66.6	82.4	757.2	23	733	4.95
3	75.3	77.6	760.4	22	738	4.93
4	79.2	91.8	770.6	22	748	4.75
5	57.5	66.9	763.4	24	738	4.67
						4.80

Ergebnis der Boranatwasserstoffbestimmung:

Als Mittelwert für die Boranatwasserstoffbestimmung wurden 4.80 % H^- gefunden.

Borbestimmung:

wie auf Seite 24 beschrieben.

Tabelle 20:Analysenwerte der Borbestimmung.

Versuch	Einwaage (mg)	titrierte ml 0.1 n NaOH	mg B pro Einwaage	B (%)
1	73.4	8.75	9.47	12.90
2	86.8	10.30	11.15	12.84
3	97.0	11.30	12.23	12.61
4	83.3	9.65	10.44	12.54
5	84.9	9.90	10.71	12.62
				12.70

Ergebnis der Borbestimmung:

Als Mittelwert für die Borbestimmung wurden 12.70 % B gefunden.

3') Identifizierung.

In Tabelle 21 werden die gefundenen Mittelwerte mit den für verschiedene Zinkkomplexverbindungen berechneten Werten verglichen.

Tabelle 21:

Verbindung	Zn (%)	NH_3(%)	B (%)	H^- (%)
gefunden	39.10	40.80	12.70	4.80
$Zn(NH_3)_2(BH_4)_2$ berechnet	50.62	26.38	16.76	6.24
$Zn(NH_3)_4(BH_4)_2$ berechnet	40.06	41.74	13.26	4.94
$Zn(NH_3)_6(BH_4)_2$ berechnet	33.14	51.80	10.97	4.09

Aus Tabelle 21 geht hervor,daß die gefundene Verbindung als Tetramminzink(II)boranat zu identifizieren ist.

e) Diammin-silber(I)boranat :

1') Darstellung.

Die Darstellung der farblosen,kristallinen Verbindung erfolgte nach dem Auflösen von 2.32 g Ag_2O in 50 ml konzentriertem Ammoniak durch Umsetzung mit der Lösung von 757 mg $NaBH_4$ in 50 ml konzentriertem Ammoniak im Kühlreaktor unter Stickstoffatmosphäre bei - 43°C .Das Reaktionsprodukt wurde in dem Absaugrohr mit Kühlmantel (Abb.5) isoliert und anschließend analysiert.

2') Analyse.

Wegen der Unbeständigkeit der Verbindung war eine Einwaage nicht möglich.Die Substanz wurde sofort unter Stickstoffatmosphäre in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.Von dieser Analysenlösung wurden Silberbestimmungen nach VOLHARD (29), Ammoniakbestimmungen und Borbestimmungen nach dem vorherigen Ausfällen des Silbers als AgCl gemacht.Auf Grund der gefundenen Werte wurde das Verhältnis Ag : NH_3 : B berechnet.Die Analysenwerte wurden durch den isothermen Abbau der Verbindung ergänzt.

Zur Bestimmung des Boranatwasserstoffes wurde die Substanz unter Kühlung mit flüssiger Luft in den Reaktionskolben (Abb.8) eingefüllt und nach der auf Seite 23 beschriebenen Boranatwasserstoffbestimmungsmethode mit 4n Schwefelsäure zersetzt.Die Reaktionslösung wurde anschließend auf Silber untersucht und das Verhältnis Ag : H^- bestimmt.Durch Vergleich mit den anderen Werten ließ sich so das Verhältnis Ag : NH_3 : B : H^- festlegen.

Tabelle 22:Analysenwerte der Silberbestimmung.

(bezogen auf 50 ml Analysenlösung)

Versuch	ml 0.1n NH_4SCN	m-G-Atom Ag	mg Ag pro 50 ml
1	11.15	1.115	120.70
2	10.85	1.085	117.05
3	14.15	1.415	152.50

Tabelle 23:Analysenwerte der Ammoniakbestimmung.

(bezogen auf 50 ml Analysenlösung)

Versuch	verbrauchte ml 0.1 n HCl	mmol NH_3	mg NH_3 pro 50 ml
1	21.50	2.15	36.62
2	21.00	2.10	35.77
3	26.50	2.65	45.13

Tabelle 24:Analysenwerte der Borbestimmung.

(bezogen auf 50 ml Analysenlösung)

Versuch	ml 0.1 n NaOH	m-G-Atom B	mg B pro 50ml
1	10.50	1.05	11.36
2	10.00	1.00	10.82
3	13.50	1.35	14.61

Tabelle 25:Bestimmung des Verhältnisses Ag : H^-

Wasserstoffbestimmung:

ml H_2 abgelesen	t (°C)	p (Torr)	p(korr)	mmol H_2
84.2	23	746,2	722	3.29

Silberbestimmung:

ml 0.1 n NH_4SCN: 8.70; m-G-Atom Ag : 0.87

Ergebnis der Analysen:

Tabelle 26 enthält die aus den Tabellen 22-25 berechneten Verhältniswerte.

Tabelle 26:

Versuch	Ag : NH_3	Ag : B	Ag : H^-	Ag : NH_3 : B : H^-
1	1 : 1.930	1 : 0.942	1:3.78	1:1.930:0.942:3.78
2	1 : 1.936	1 : 0.922	--	1:1.936:0.922:3.78
3	1 : 1.872	1 : 0.954	--	1:1.872:0.954:3.78

Als Mittelwert der Untersuchung wurde das Verhältnis

$Ag : NH_3 : B : H^-$ = 1 : 1.91 : 0.94 : 3.78 gefunden.

3') Identifizierung.

Tabelle 27 vergleicht die Verhältniszahlen und die daraus berechneten Prozentwerte mit den für das Diamminsilber(I)-boranat berechneten Werten.

Tabelle 27:

Verbindung	Ag: NH_3 : B : H^-	Ag(%)	B(%)	NH_3(%)	H^-(%)
gefunden	1:1.91: 0.94: 3.78	69.88	6.59	21.07	2.51
$Ag(NH_3)_2BH_4$	1 : 2 : 1 : 4	68.80	6.91	21.72	2.57

Da die gefundenen Analysenwerte gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, wurde die Verbindung als Diamminsilber(I)boranat identifiziert.

f) Tetrammin-kupfer(II)boranat:

1') Darstellung.

Zur Darstellung wurden 1.41 g $Cu(CH_3CO_2)_2\ H_2O$ in 50 ml konzentriertem Ammoniak aufgelöst und im Kühlreaktor unter Stickstoffatmosphäre bei -35° C mit der auf die gleiche Temperatur vorgekühlten Lösung von 757 mg $NaBH_4$ in 50 ml konzentriertem Ammoniak umgesetzt. Das tiefdunkelblaue Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung abgesaugt, gewaschen und ätherfeucht analysiert.

2') Analyse.

Das Reaktionsprodukt wurde unter N_2-Atmosphäre in 2n-Schwefelsäure gelöst und in einem Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt.Mit je 50 ml dieser Lösung wurden Bestimmungen des Kupfers als Pyridinrhodanidkomplex,Ammoniakbestimmungen und Borbestimmungen durchgeführt.Analog wurde der Boranatwasserstoff bestimmt und anschließend das Kupfer nach SPACU (30).

Tabelle 28:Analysenwerte der Kupferbestimmung.

(bezogen auf 50 ml Analysenlösung)

Versuch	Auswaage (mg)	mg Cu pro 50 ml	m-G-Atom Cu
1	168.5	31.7	0.499
2	188.1	35.5	0.557
3	103.4	19.5	0.549

Tabelle 29:Analysenwerte der Ammoniakbestimmung.

(bezogen auf 50 ml Analysenlösung)

Versuch	verbrauchte ml 0.1 n HCl	mg NH_3 pro 50 ml	mmol NH_3
1	20.55	35.0	2.055
2	22.15	37,7	2.215
3	22.40	38.2	2.240

Tabelle 30:Analysenwerte der Borbestimmung.

(bezogen auf 50 ml Analysenlösung)

Versuch	ml 0.1 n NaOH	mg B pro 50 ml	m-G-Atom B
1	10.15	11.0	1.015
2	10.80	11.6	1.080
3	10.75	11.7	1.075

Tabelle 31:Bestimmung des Verhältnisses Cu : H^-.

Boranatwasserstoffbestimmung:

ml H_2 abgelesen	t(°C)	p(Torr)	$p_{korr.}$	m-G-Atom H
67.4	23	745	721	2.63

Kupferbestimmung:

Auswaage (mg)	mg Cu	m-G-Atom Cu
121.8	22.9	0.36

Tabelle 32:Berechnung der Verhältniszahlen.

Versuch	Cu	: NH_3	: B	: H^-
1	1	4.120	2.040	7.3
2	1	3.979	1.940	7.3
3	1	4.075	1.955	7.3

Als Mittelwert der Untersuchungen wurde das Verhältnis Cu : NH_3 : B : H^- = 1 : 4.06 : 1.98 : 7.3 gefunden.

3') Identifizierung.

Tabelle 33 vergleicht die Verhältniszahlen und die daraus berechneten Prozentwerte mit den Werten,die sich für verschiedene Kupferkomplexboranate berechnen lassen.

Tabelle 33:

Verbindung	Cu:NH_3 : B : H^-	Cu(%)	NH_3(%)	B(%)	H^-(%)
gefunden	1:4.06 :1.98:7.3	38.90	42.30	13.10	4.50
$Cu(NH_3)_4(BH_4)_2$ berechnet	1 : 4 : 2 : 8	39.39	42.21	13.41	4.99
$Cu(NH_3)_2(BH_4)_2$ berechnet	1 : 2 : 2 : 8	49.93	26.75	16.99	6.3
$Cu(NH_3)_2(BH_4)$ berechnet	1 : 2 : 1 : 4	56.51	30.28	9.62	3.59

Kupfer(I)boranatkomplexe waren in der ammoniakalischen Lösung nicht enthalten,da sie tiefblau gefärbt blieb. Die Farbe der Lösung und des Reaktionsproduktes lassen die Bildung eines zweiwertigen Kupferkomplexes vermuten. Die Analysenergebnisse zeigen,daß das Reaktionsprodukt als Tetramminkupfer(II)boranat zu identifizieren ist.

g) Darstellungsversuche von Übergangsmetallkomplexboranaten mit anderen Liganden.

Qualitative Untersuchungen wurden durchgeführt,um andere Arbeitsmethoden zur Darstellung von Komplexboranaten zu erforschen.Beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak wurde aus Silbersalzen und Natriumboranat ein weißes Produkt erhalten,welches vermutlich mit dem Diamminsilber(I)boranat identisch war.Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Zinkboranatlösung wurde ein farbloses,kristallines Produkt gewonnen,das qualitativ als Ammoniakat des Zinkboranats identifiziert werden konnte.

Auch andere Liganden wurden zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexboranaten herangezogen.Aus Natriumboranat und Nickelacetat in Äthylendiamin kristallisierten beim Stehen über Nacht rotviolette Produkte aus,die Boranatreaktion zeigten und wahrscheinlich ein Triäthylendiaminnickel(II)boranat waren.Mit $CuCl_2$ wurden hellblaue und mit Kobaltacetat hellbraune Produkte beobachtet,die jedoch nicht weiter analysiert wurden.Auch andere polare Lösungsmittel wurden als Komplexbildner herangezogen.

Wenn keine Reduktion zum Metall erfolgte,ließen sich stabile Lösungen erhalten,aus denen entweder das Übergangsmetallkomplexsalz des Chlorids oder das des Boranates auskristallisierten.In einigen Fällen lagen auch Gemische vor.Die Untersuchungen wurden wegen der Fülle des sich bietenden Materials nicht fortgesetzt.Es sollte in diesen Vorversuchen nur geprüft werden,ob sich Übergangsmetallboranate mit anderen Liganden darstellen lassen.

B) Thermischer Abbau der Übergangsmetallkomplexboranate.

1.Arbeitsmethoden.

Zur Untersuchung des thermischen Abbaus der dargestellten Verbindungen wurde ein Tensieudiometer nach HÜTTIG (18) verwendet.Diese Versuchsanordnung ermöglicht ganz allgemein:

1'.„für Reaktionen,bei denen neben festen oder flüssigen Stoffen auch gasförmige auftreten,in jedem Zeitpunkte des Reaktionsablaufes Druck und Menge des gasförmigen Stoffes zu bestimmen;

2'.durch Hinzulassen oder Absaugen gemessener Gasmengen die Reaktion in jedem gewünschten Zeitpunkt zu beeinflussen und

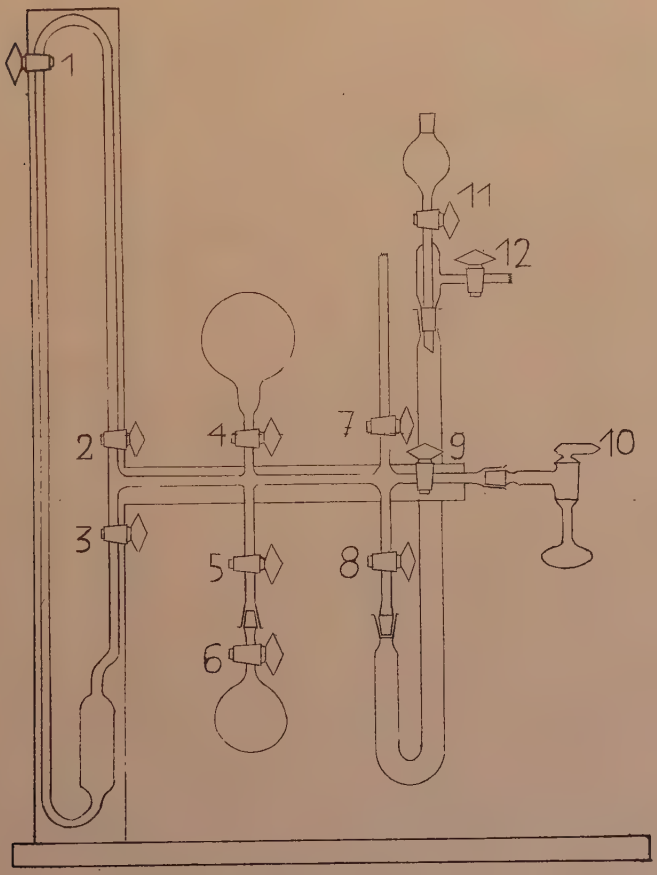
3'.am Endpunkte der Versuchsreihe eine einfache quantitative Analyse der Zusammensetzung des Gasgemisches vorzunehmen." (18)

a) Versuchsanordnung:

Die Vakuumleitung von 10 mm Bohrung war über Schliffhähne

mit der Kühlfalle und der Gasballastpumpe,mit der Stickstoff- und Ammoniakanlage verbunden.Zwei Tensieudiometer (Abb.9) wurden in Holzgestelle montiert und jeweils über die Hähne 7 und 12 mit der Vakuumleitung verschmolzen.

Abbildung 9: Tensieudiometer.



Das Tensieudiometer bestand aus einem Vollmanometer, zwei Zusatzvolumina A und B, einer u-förmigen Kühlfalle E mit Tropftrichter und einem Wägegefäß für die Substanz. Zusatzvolumen A, Kühlfalle und Wägegefäß waren mit den festen Teilen des Tensieudiometers über Schliffe (NS 14.5) beweglich verbunden. Der Tropftrichter war über Hahn 12 mit der Vakuumleitung verschmolzen und trug am unteren Ende einen Schliffkern (NS 14.5) zur Aufnahme des langen Endes der u-förmigen Kühlfalle. Beide dienten zur Analyse des abgepumpten und in der Kühlfalle kondensierten Ammoniaks. Das Wägegefäß bestand aus dem ellipsoiden Glaskörper, der sich nach oben stielartig verengte und in einem Eckhahn mit seitlichem Verbindungsrohr und Schliffkern (NS 14.5) endete. Das Vollmanometer war mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Evakuieren des Tensieudiometers blieben die Hähne 1 und 2 geschlossen. Zur Druckablesung wurde jeweils nur Hahn 3 geöffnet. Zwischen Hahn 1 und der Quecksilberoberfläche im linken Schenkel des Manometers bestand Vakuum, gleichfalls zwischen den Hähnen 1 und 2. Zur Ammoniakkondensation befand sich unter der u-förmigen Kühlfalle ein Dewargefäß mit flüssiger Luft. Der ellipsoide Glaskörper des Wägegefäßes wurde durch ein Dewargefäß mit verschiedenen Kältemischungen gekühlt und beim thermischen Abbau mit Hilfe einer Kupferrohrspirale vom Thermostaten her auf konstante Temperatur gehalten. Für den Temperaturbereich zwischen + 150° C und + 480° C diente als Badflüssigkeit Woodsche Legierung,

die sich in einer Metallschale befand und mit Hilfe eines Regeltransformators und einer Pilzheizhaube auf bestimmte Temperatur gehalten werden konnte.

Alle Manipulationen zur Analyse der thermischen Abbauprodukte wurden in der „trockenen Kammer " (dry-box) (32) unter strömendem Glühlampenstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

b) Bestimmung der Gerätekonstanten:

In den beiden Tensieudiometern I und II mußten verschiedene Volumina bestimmt werden.Das abnehmbare Zusatzvolumen A wurde durch Wägung des Kolbens mit Wasser und mit Luft bestimmt.Daraus ließen sich mit Hilfe des Boyle-Mariotteschen Gesetzes das Gesamtvolumen V,das Zusatzvolumen B und die Teilvolumina C,D und E berechnen.

Zu diesem Zwecke wurde trockene Luft von Atmosphärendruck aus dem bekannten Volumen A in die vorher evakuierten verschiedenen Volumina des Tensieudiometers überführt.Nach erfolgtem Druckausgleich wurde am Manometer der beobachtete Druck von der Nullmarke aus nach oben und unten in mm abgelesen und dieser Wert (Summe) zur Berechnung des jeweiligen dazugehörigen Volumens nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetze verwendet.

Folgende Volumina wurden bestimmt:

Volumen A : Volumen des abnehmbaren Kolbens einschließlich der Bohrung von Hahn 6;

Volumen B : Volumen des angeschmolzenen Kolbens einschließlich der Bohrung von Hahn 4;

Volumen C : Volumen zwischen den Hähnen 6 und 5 einschließlich der Bohrung von Hahn 5;

Volumen D : gesamtes Rohrvolumen ohne die Zusatzvolumina A und B;

Volumen E : Volumen der u-förmigen Kühlfalle zwischen den Hähnen 8,11 und 12;

Volumen X : Volumen zwischen der Oberfläche des Quecksilbers in Nullstellung des Manometers und Hahn 3;

Volumen V : Gesamtvolumen des Tensieudiometers ohne das Volumen E.

In Tabelle 34 sind die berechneten Volumina für beide Tensieudiometer angegeben, wobei das linke Gerät die Bezeichnung I und das rechte die Bezeichnung II trägt.

Tabelle 34 : Volumina der beiden Tensieudiometer.

Volumen	Tensieudiometer I (ml)	Tensieudiometer II (ml)
A	319	323
B	586	578
C	15	12
D	83	74
E	134	140
V	988	975
V + E	1122	1115

2.Arbeitsausführung.

a)Isothermer Abbau des Hexamminkobalt(II)boranates:

Der thermische Abbau der Verbindung erfolgte isotherm bei

verschiedenen Arbeitstemperaturen.Die eingewogene Substanz, die vorher bei -30°C gut getrocknet worden war,wurde bei - 80°C mit einer bestimmten Menge Ammoniak überkondensiert, die ausreichte,um die Substanz oberflächlich zu bedecken. Danach wurde die Tension bei - 75° C gemessen und das aufkondensierte Ammoniak wieder abgepumpt.Dabei wurde festgestellt,daß sich keine höheren Ammoniakate des Kobaltboranates bildeten.Die Substanz wurde dann allmählich bis auf 0° C erwärmt und dabei keine Ammoniaktension beobachtet. Der isotherme Abbau wurde in vier Versuchsreihen bei +50°C, +55°C,+60°C und + 65° C ausgeführt und die abgepumpten Gasmengen in der u-förmigen Kühlfalle kondensiert und auf ihren Ammoniakgehalt hin analysiert.Die Ablesungen erfolgten nach zehn Minuten,nach dem vorher die Substanz circa eine Stunde auf die Versuchstemperatur gebracht worden war. Am Ende des isothermen Abbaus erfolgte Rückwägung und Bestimmung des Gewichtsverlustes.Anschließend wurde die abgebaute Substanz analysiert.Dazu wurde die Substanz in der trockenen Kammer in die Wägegefäße eingefüllt,gewogen und nach den beschriebenen Analysenverfahren untersucht.

Tabelle 35 gibt die Daten für den isothermen Abbau des Hexamminkobalt(II)boranates bei + 50° C wieder.

Raumtemperatur + 19°C ; Einwaage 2.1374 g $Co(NH_3)_6(BH_4)_2$; Gewichtsverlust 1.052 g ;Gerät I ; Volumen V-B = 402 ml.

Tabelle 35:Isothermer Abbau des Hexammin-kobalt(II)-boranats bei + 50°C.

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge (titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	74	3.5	77.5	1.72	0.15	0.15	1.01	0.090	0.090
2	71	3.5	74.5	1.66	0.15	0.30	0.97	0.069	0.159
3	69	3	72	1.60	0.14	0.44	0.94	0.084	0.243
4	65.5	3	68.5	1.52	0.14	0.58	0.89	0.080	0.323
5	66.5	3	69.5	1.54	0.14	0.72	0.91	0.081	0.404
6	66.5	3	69.5	1.54	0.14	0.86	0.90	0.080	0.484
7-15	65.5	3	68.5	13.68	1.22	2.08	8.02	0.716	1.200
16-19	64.5	3	67.5	5.99	0.54	2.62	3.56	0.318	1.518
20	63.5	3	66.5	1.48	0.13	2.75			
21-22	64	3	67	2.97	0.26	3.01			
23-24	63.5	3	66.5	2.96	0.26	3.27			
25-28	62.5	3	65.5	5.83	0.52	3.79			
29-30	61.5	3	64.5	2.86	0.26	4.05	9.50	0.848	2.366

Tabelle 35: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
31-32	60.5	3	63.5	2.82	0.26	4.31			
33	62.5	3	65.5	1.45	0.13	4.44			
34	61.5	3	64.5	1.43	0.13	4.57			
35-39	59.5	3	62.5	6.95	0.60	5.17			
40	59.5	3	62.5	1.39	0.12	5.29			
41-43	59	3	62	4.13	0.37	5.66	10.90	0.973	3.339
44-46	57	3	60	3.99	0.36	6.02			
47-48	55	3	58	2.57	0.23	6.25			
49-50	54.5	3	57.5	2.52	0.23	6.48	5.30	0.473	3.812
51-52	53.5	2.5	56	2.48	0.22	6.70			
53-54	51.5	2.5	54	2.39	0.21	6.91			
55	50.5	2.5	53	1.18	0.11	7.02			
56	48	2.5	50.5	1.12	0.10	7.12			

Tabelle 35: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
57-59	47.5	2.5	50	3.32	0.30	7.42	6.20	0.554	4.366
60-61	45.5	2.5	48	2.13	0.19	7.61			
62	43	2	45	1.00	0.09	7.70			
63	41	2	43	0.95	0.09	7.79			
64	38	2	40	0.89	0.08	7.87			
65	36	2	38	0.84	0.08	7.95	3.41	0.304	4.670
66	31.5	1.5	33	0.73	0.07	8.02			
67	26	1	27	0.60	0.05	8.07			
68	20.5	0.5	21	0.46	0.04	8.11			
69	16	-	16	0.35	0.03	8.14			
70	10	-	10	0.22	0.02	8.16			
71	6	-	6	0.13	0.01	8.17			
72	2	-	2	0.04	0.00	8.17	1.01	0.090	4.760
				91.43	8.17	8.17	53.52	4.760	4.760

Tabelle 36: Isothermer Abbau des Hexammin-kobalt(II)-boranats bei + 55°C.

Raumtemperatur +22°C ; Einwaage 1.7271 g ; Gewichtsverlust 875 mg ;Gerät II;Volumen 397 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	89.5	4.5	93	2.02	0.22	0.22	1.24	0.137	0.137
2	87.5	4.5	92	2.00	0.22	0.44	1.23	0.136	0.273
3	85	4.5	89.5	1.95	0.22	0.66	1.20	0.132	0.405
4	84	4	88	1.91	0.21	0.87	1.17	0.129	0.534
5	83	4	87	1.89	0.21	1.08	1.16	0.128	0.662
6-12	83	4	87	13.23	1.47	2.55	8.15	0.900	1.562
13	83.5	4	87.5	1.89	0.21	2.76	1.10	0.122	1.684
14-22	82	4	86	16.82	1.86	4.62	10.35	1.140	2.824
23	81	4	85	1.85	0.20	4.82	1.14	0.126	2.950
24-25	80.5	4	84.5	3.68	0.41	5.23	2.46	0.272	3.222
26	79	4	83	1.80	0.20	5.43			
27	78	4	82	1.78	0.20	5.63			

Tabelle 36: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
28	77	4	81	1.76	0.19	5.82			
29	76	4	80	1.74	0.19	6.01	4.35	0.480	3.702
30	74	4	78	1.70	0.19	6.20			
31	72	4	76	1.65	0.18	6.38	2.09	0.231	3.933
32	69.5	4	73.5	1.60	0.18	6.56			
33	68	4	72	1.56	0.18	6.74			
34	66	4	70	1.52	0.17	6.91			
35	63	4	67	1.49	0.16	7.07	3.79	0.419	4.352
36	61	4	65	1.41	0.16	7.23			
37	5.85	4	62.5	1.36	0.15	7.38			
38	57	3	60	1.30	0.14	7.52			
39	52.5	3	55.5	1.20	0.13	7.65	3.24	0.358	4.710

Tabelle 36: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
40	47	2.5	49.5	1.07	0.12	7.77			
41	40	2	42	0.91	0.10	7.87			
42	32.5	2	34.5	0.75	0.08	7.95	1.68	0.186	4.896
43	22	1	23	0.50	0.06	8.01			
44	12	-	12	0.26	0.03	8.04			
45	4	-	4	0.09	0.01	8.05			
46	2	-	2	0.04	0.01	8.06	0.58	0.064	4.960
				72.73	8.06	8.06	44.94	4.960	4.960

Tabelle 37: Isothermer Abbau des Hexammin-kobalt(II)-boranats bei + 60°C.

Raumtemperatur +22°C;Einwaage 1.5305 g;Gewichtsverlust 776 mg;Gerät II;Volumen V-B= 397 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol)pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	113.5	6	119.5	2.68	0.33	0.33	1.36	0.17	0.17
2-3	111	6	117	5.24	0.64	0.97	2.60	0.32	0.49
4-5	109	6	115	5.16	0.63	1.60	2.48	0.31	0.80
6-10	107	6	113	12.65	1.54	3.14	6.24	0.78	1.58
11	104.5	5.5	110	2.40	0.30	3.44	1.30	0.16	1.74
12-17	103	5.5	108.5	10.22	1.28	4.72	5.10	0.64	2.38
18	102.5	5.5	108	2.35	0.29	5.01	1.12	0.14	2.52
19-21	100	5	105	6.87	0.86	5.87	3.50	0.44	2.96
22-25	99.5	5	104.5	9.10	1.14	7.01	4.48	0.56	3.52
26-27	98	5	103	4.49	0.56	7.57	2.25	0.28	3.80

Tabelle 37: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
28-31	96	5	101	8.80	1.08	8.65	4.41	0.55	4.35
32	95	5	100	2.18	0.27	8.92	1.08	0.13	4.48
33	92	5	97	2.11	0.26	9.18	1.05	0.13	4.61
34	87.5	4.5	92	2.00	0.25	9.43	0.99	0.12	4.73
35	83	4	87	1.89	0.24	9.67	0.98	0.12	4.85
36	69.5	4	73.5	1.60	0.20	9.87	0.76	0.09	4.94
37	22	1	23	0.50	0.06	9.93			
38	8	-	8	0.18	0.02	9.95			
39	2	-	2	0.04	-	9.95	0.21	0.03	4.97
				80.46	9.95	9.95	39.91	4.97	4.97

Tabelle 38: Isothermer Abbau des Hexammin-kobalt(II)-boranats bei + 65°C.

Raumtemperatur +24°C;Einwaage 1.6202 g; Gewichtsverlust 772 mg; Gerät II;Volumen V-B= 397 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	155	7.5	162.5	3.53	0.42	0.42	2.02	0.238	0.238
2	150	7.5	157.5	3.42	0.40	0.82	1.96	0.231	0.469
3	150	7.5	157.5	3.42	0.40	1.22	1.95	0.230	0.699
4	148	7.5	155.5	3.38	0.40	1.62	1.94	0.229	0.928
5	145	7.5	152.5	3.32	0.39	2.01	1.90	0.223	1.151
6	143	7	150	3.26	0.39	2.40	1.87	0.220	1.371
7	142	7	149	3.24	0.38	2.78	1.86	0.219	1.590
8	140	7	147	3.19	0.38	3.16	1.83	0.215	1.805
9	140	7	147	3.19	0.38	3.54	1.82	0.214	2.019
10	138	7	145	3.15	0.37	3.91	1.80	0.212	2.231
11	138	7	145	3.15	0.37	4.28	1.78	0.210	2.441
12	136	7	143	3.08	0.36	4.64	1.76	0.207	2.648

Tabelle 38; Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
13	135	7	142	3.08	0.36	5.00	1.77	0.209	2.857
14	133	7	140	3.04	0.36	5.36	1.73	0.204	3.061
15	132	7	139	3.02	0.36	5.72	1.73	0.203	3.264
16	131.5	7	138.5	3.01	0.35	6.07	1.74	0.205	3.469
17-19	128	7	135	8.79	1.04	7.11	5.02	0.590	4.059
20	111	6	117	2.61	0.32	7.43	1.49	0.176	4.235
21	99.5	5	104.5	2.31	0.27	7.70	1.32	0.156	4.391
22	87	4.5	91.5	1.98	0.23	7.93	1.12	0.132	4.523
23	71	4	75	1.62	0.19	8.12	0.93	0.109	4.632
24	23	1	24	0.51	0.06	8.18	0.29	0.034	4.666
25	7	-	7	0.17	0.02	8.20			
26	7	-	7	0.17	0.02	8.22			
				69.72	8.22	8.22	39.63	4.666	4.666

Tabelle 39:

Analysenergebnisse der Untersuchung der Abbauprodukte des Hexamminkobalt(II)boranates.

Isothermer Abbau bei °C	Prozentwerte Co	B	N	Rest
50	60.8	17.85	17.35	4.12
55	62.5	18.35	14.83	4.24
60	65.4	19.10	15.50	-
65	59.3	19.60	16.90	4.20

	Verhältniswerte (G-Atom) Co :	B :	N :	Rest (als H angenommen)
50	1	1.6	1.2	4
55	1	1.6	1.0	4
60	1	1.6	1.0	-
65	1	1.8	1.2	4

Abbildung 10:

Isothermer Abbau des Hexamminkobalt(II)boranats bei + 50° C.

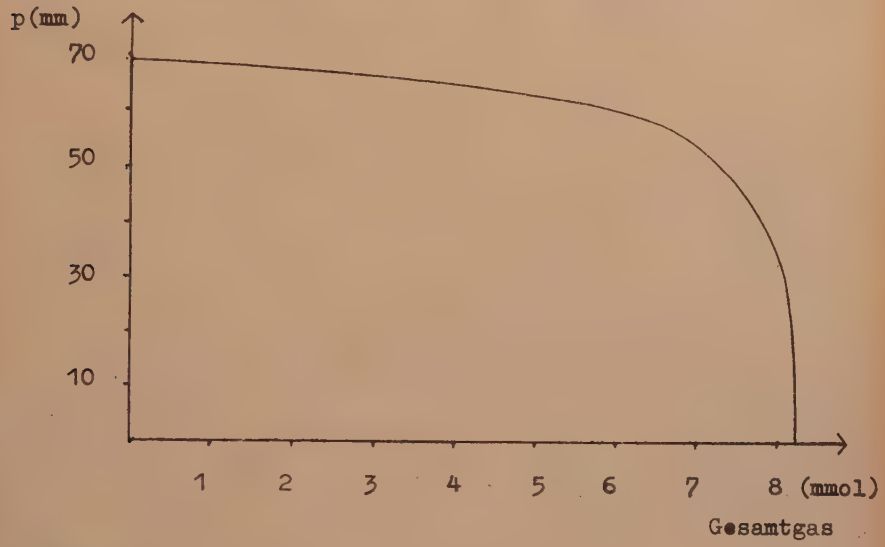


Abbildung 11:

Isothermer Abbau des Hexamminkobalt(II)boranats bei + 55°C

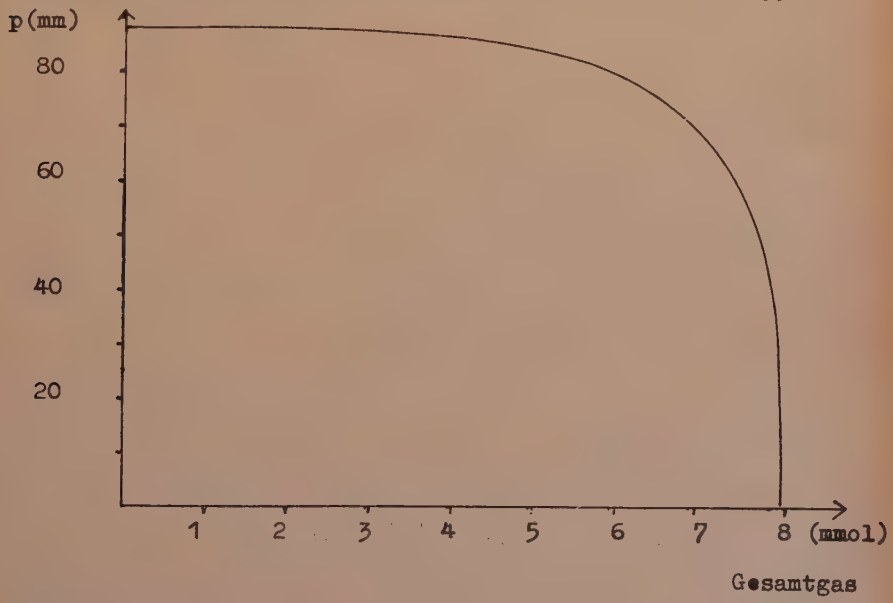


Abbildung 12:

Isothermer Abbau des Hexamminkobalt(II)boranats bei +60° C

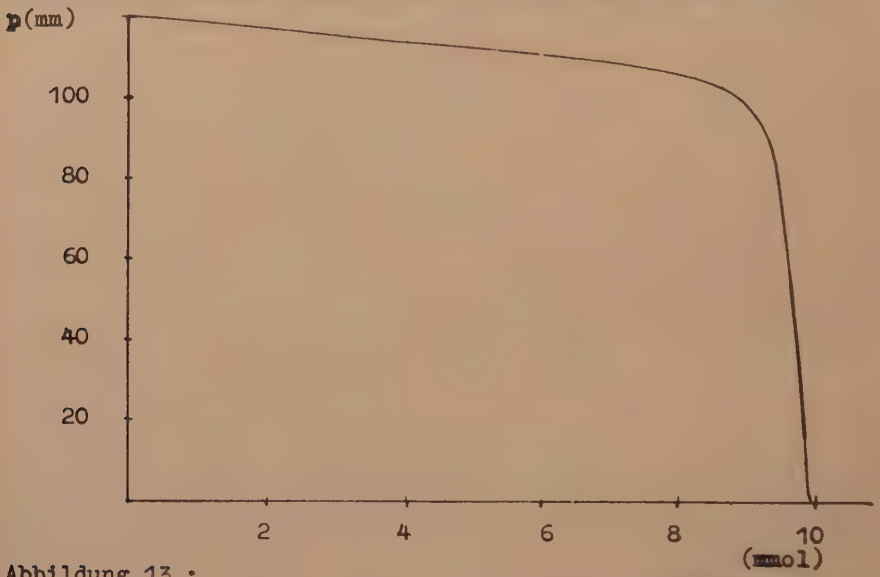


Abbildung 13 :

Isothermer Abbau des Hexamminkobalt(II)boranats bei +65°C.

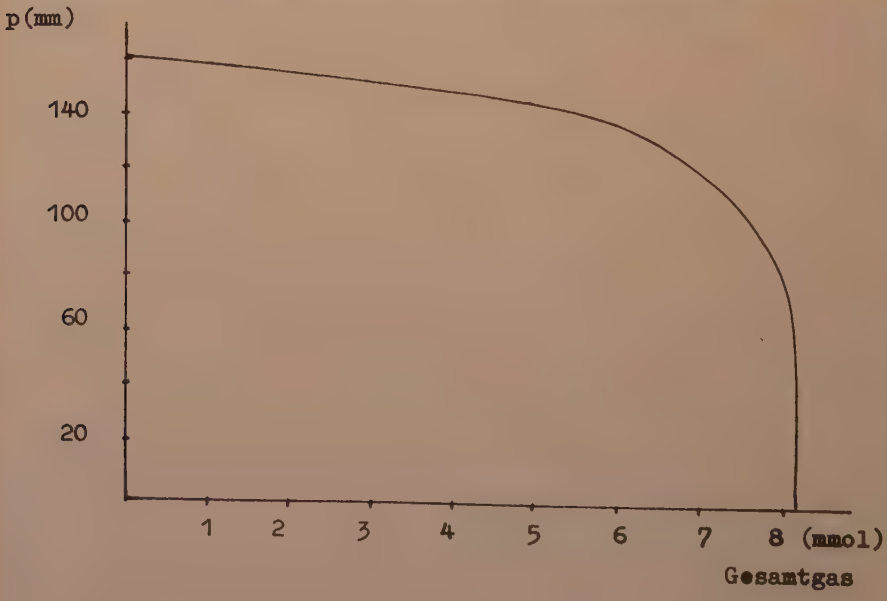


Tabelle 40: Isothermer Abbau des Hexammin-nickel(II)boranats bei + 50°C.

Raumtemperatur +23°C; Einwaage 1.6982 g; Gewichtsverlust 937 mg; Gerät I; Volumen V= 988 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	24.0	1	25	1.34	0.15	0.15	0.80	0.090	0.090
2	22.5	0.5	23	1.23	0.14	0.29	0.74	0.083	0.173
3	21	0.5	21.5	1.15	0.13	0.42	0.69	0.077	0.250
4-5	19.5	0.5	20	2.14	0.24	0.66	1.28	0.144	0.394
6-7	18.5	0.5	19	2.04	0.22	0.88	1.22	0.136	0.530
8-45	18	0.5	18.5	37.62	4.22	5.10	22.585	2.536	3.066
46-48	17.5	-	17.5	2.82	0.30	5.40	1.695	0.189	3.255
49-52	17	-	17	3.67	0.40	5.80	2.19	0.243	3.498
53-55	16.5	-	16.5	2.64	0.30	6.10	1.60	0.178	3.676
56-58	16	-	16	2.58	0.30	6.40	1.56	0.171	3.847
59-61	15.5	-	15.5	2.49	0.27	6.67	1.485	0.165	4.012
62-64	15	-	15	2.40	0.27	6.94	1.45	0.162	4.174
65-67	14.5	-	14.5	2.34	0.27	7.21	1.40	0.156	4.330

Tabelle 40: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
68-69	14	-	14	1.50	0.16	7.37	0.89	0.1	4.430
70-71	13.5	-	13.5	1.44	0.16	7.53	0.86	0.1	4.530
72-74	13	-	13	2.07	0.24	7.77	1.22	0.141	4.671
75	12.5	-	12.5	0.67	0.07	7.84	0.40	0.045	4.716
76	12	-	12	0.64	0.07	7.91	0.38	0.043	4.759
77	11.5	-	11.5	0.61	0.07	7.98	0.37	0.041	4.800
78	11	-	11	0.59	0.07	8.05	0.35	0.040	4.840
79-80	10.5	-	10.5	1.12	0.12	8.17	0.67	0.075	4.915
81	9	-	9	0.48	0.05	8.22			
82	5	-	5	0.27	0.03	8.25			
83	2	-	2	0.11	0.01	8.26			
84	1	-	1	0.05	0.01	8.27	0.65	0.070	4.985
				74.01	8.27	8.27	44.485	4.985	4.985

Tabelle 41:Isothermer Abbau des Hexammin-nickel(II)-boranats bei + 60°C.

Raumtemperatur +23°C; Einwaage 1.4332 g; Gewichtsverlust 605 mg; Gerät II;Volumen V = 975 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	30	1	31	1.64	0.22	0.22	1.02	0.135	0.135
2	29.5	1	30.5	1.61	0.21	0.43	1.00	0.134	0.269
3	28.5	1	29.5	1.56	0.21	0.64	0.97	0.128	0.397
4	28	1	29	1.53	0.20	0.84	0.95	0.126	0.523
5-8	27.5	1	28.5	6.04	0.80	1.64	3.75	4.980	1.021
9-11	27	1	28	4.44	0.60	2.24	2.75	0.364	1.385
12-13	26.5	1	27.5	2.90	0.38	2.62	1.80	0.240	1.625
14-20	26	1	27	10.01	1.33	3.95	6.205	0.826	2.451
21-28	25.5	1	26.5	11.20	1.49	5.44	6.94	0.921	3.372
29	24	1	25	1.32	0.18	5.62	0.82	0.109	3.481
30	23.5	1	24.5	1.29	0.17	5.79	0.80	0.107	3.588

Tabelle 41: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
31	22	1	23	1.22	0.16	5.95	0.76	0.101	3.689
32	20	1	21	1.11	0.15	6.10	0.69	0.092	3.781
33-35	18.5	0.5	19	3.00	0.39	6.49	1.87	0.247	4.028
36	12	-	12	0.63	0.08	6.57			
37-38	5	-	5	0.52	0.06	6.63			
39-40	2	-	2	0.22	0.02	6.65	0.67	0.096	4.124
				50.24	6.65	6.65	30.995	4.124	4.124

Tabelle 42: Isothermer Abbau des Hexammin-nickel(II)-boranats bei + 65°C.

Raumtemperatur +24.5°C; Einwaage 1.4828 g ; Gewichtsverlust 742.8 mg; Gerät I;Volumen V= 988 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	52	2.5	54.5	1.19	0.15	0.15	0.725	0.093	0.093
2	52	2.5	54.5	1.19	0.15	0.30	0.72	0.093	0.186
3	50	2.5	52.5	1.14	0.15	0.45	0.695	0.090	0.276
4	47.5	2.5	50	1.09	0.14	0.59	0.665	0.086	0.362
5	46.5	2.5	49	1.07	0.14	0.73	0.650	0.084	0.446
6	45.5	2	47.5	1.06	0.13	0.86	0.655	0.084	0.530
7	45	2	47	1.05	0.13	0.99	0.645	0.083	0.613
8	44.5	2	46.5	1.04	0.13	1.12	0.640	0.082	0.695
9	44.5	2	46.5	1.04	0.13	1.25	0.635	0.082	0.777
10	44	2	46	1.03	0.13	1.38	0.630	0.081	0.858
11-16	44	2	46	6.18	0.78	2.16	3.785	0.487	0.945
17	44.5	2	46.5	1.04	0.13	2.29	0.640	0.082	1.027

Tabelle 42: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
18	44	2	46	1.03	0.13	2.42	0.620	0.080	1.107
19	43	2	45	1.01	0.12	2.54	0.610	0.079	1.186
20	44	2	46	1.03	0.13	2.67	0.635	0.082	1.268
21	44	2	46	1.03	0.13	2.80	0.630	0.081	1.349
22-26	43	2	45	5.05	0.60	3.40	3.050	0.398	1.747
27	42	2	44	0.99	0.12	3.52	0.620	0.080	1.827
28	43	2	45	1.01	0.13	3.65	0.635	0.082	1.909
29	42	2	44	0.99	0.12	3.77	0.610	0.079	1.988
30-40	42	2	44	10.89	1.32	5.09	6.710	0.864	2.852
41-45	40	2	42	4.70	0.59	5.68	2.870	0.369	3.221
46-55	39	2	41	9.19	1.15	6.83	5.600	0.720	3.941
56	38	2	40	0.90	0.11	6.94			
57	38	2	40	0.90	0.11	7.05	1.100	0.141	4.082

Tabelle 42: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
58-60	37	1.5	38.5	2.58	0.33	7.38	1.580	0.200	4.282
61	34	1.5	35.5	0.80	0.10	7.48			
62	33	1.5	34.5	0.77	0.10	7.58			
63	31.5	1	32.5	0.73	0.09	7.67			
64	29	1	30	0.67	0.08	7.75	1.710	0.220	4.502
65	21.5	1	22.5	0.50	0.06	7.81			
66	9	-	9	0.48	0.06	7.87			
67	2.5	-	2.5	0.13	0.02	7.89			
68	2.5	-	2.5	0.13	0.02	7.91			
69	2	-	2	0.11	0.01	7.92			
70	2	-	2	0.11	0.01	7.93	0.790	0.120	4.622
				63.85	7.93	7.93	38.855	4.622	4.622

Tabelle 43: Isothermer Abbau des Hexammin-nickel(II)-boranats bei + 70°C.

Raumtemperatur +19°C; Einwaage 1.5552 g; Gewichtsverlust 797 mg; Gerät I; Volumen V = 988 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	80	3.5	83.5	1.86	0.23	0.23	0.875	0.107	0.107
2	73.5	3.5	77	1.71	0.21	0.44	0.800	0.098	0.205
3	73.5	3.5	77	1.71	0.21	0.65	0.805	0.099	0.304
4	70	3	73	1.62	0.20	0.85	0.760	0.093	0.397
5	66.5	3	69.5	1.53	0.19	1.04	0.720	0.088	0.485
6	65.5	3	68.5	1.52	0.19	1.23	0.715	0.088	0.573
7	65.5	3	68.5	1.52	0.19	1.42	0.710	0.087	0.660
8-16	64.5	3	67.5	13.43	1.66	3.08	6.300	0.774	1.434
17-19	64	3	67	4.46	0.55	3.63	2.110	0.258	1.692
20-27	63.5	3	66.5	11.80	1.45	5.08	5.540	0.682	2.374
28-35	63	3	66	11.71	1.43	6.51	5.500	0.674	3.048
36-37	62.5	3	65.5	4.36	0.53	7.04	2.050	0.251	3.299

Tabelle 43: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
38-39	59	3	62	2.75	0.34	7.38	1.290	0.158	3.457
40-41	57	3	60	2.66	0.33	7.71	1.250	0.153	3.610
42-43	55	3	58	2.57	0.32	8.03	1.210	0.148	3.758
44	54.5	2.5	57	1.26	0.15	8.18	0.590	0.073	3.831
45	53.5	2.5	56	1.24	0.15	8.33	0.580	0.071	3.902
46-48	51.5	2.5	54	3.59	0.44	8.77	1.690	0.207	4.109
49	50.5	2.5	53	1.17	0.14	8.91	0.550	0.068	4.177
50	49.5	2.5	52	1.15	0.14	9.05	0.540	0.066	4.243
51-52	47.5	2.5	50	2.22	0.27	9.32	1.060	0.130	4.373
53	46.5	2.5	49	1.09	0.13	9.45	0.510	0.063	4.436
54	45.5	2.5	48	1.06	0.13	9.58	0.500	0.061	4.497
55	44	2.5	46.5	1.03	0.13	9.71	0.480	0.059	4.556
56	43	2	45	1.00	0.12	9.83	0.470	0.058	4.614

Tabelle 43: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
57	41	2	43	0.95	0.12	9.95	0.450	0.055	4.669
58	36	2	38	0.84	0.1	10.05	0.395	0.048	4.717
59	25	2	27	0.60	0.07	10.12			
60	16	-	16	0.35	0.04	10.16			
61	9	-	9	0.20	0.02	10.18			
62	5	-	5	0.11	0.01	10.19			
63	2	-	2	0.04	0.01	10.20	0.620	0.075	4.792
				83.11	10.20	10.20	39.070	4.792	4.792

Tabelle 44:

Analysenergebnisse der Untersuchung der Abbauprodukte des Hexamminnickel(II)boranats.

Isothermer Abbau bei °C	Prozentwerte Ni	B	N	Rest
50	61.2	20.2	14.5	4.2
60	53.6	16.7	22.9	6.9
65	61.8	19.3	14.7	4.2
70	63.3	18.6	18.1	-

	Verhältniswerte (G-Atom) Ni : B	: N	Rest(als H angenommen)
50	1 : 1.8	1.0	4.0
60	1 : 1.7	1.8	2.6
65	1 : 1.7	1.0	4.0
70	1 : 1.6	1.2	-

Abb.14: Isothermer Abbau des Hexamminnickelboranats bei +50°C

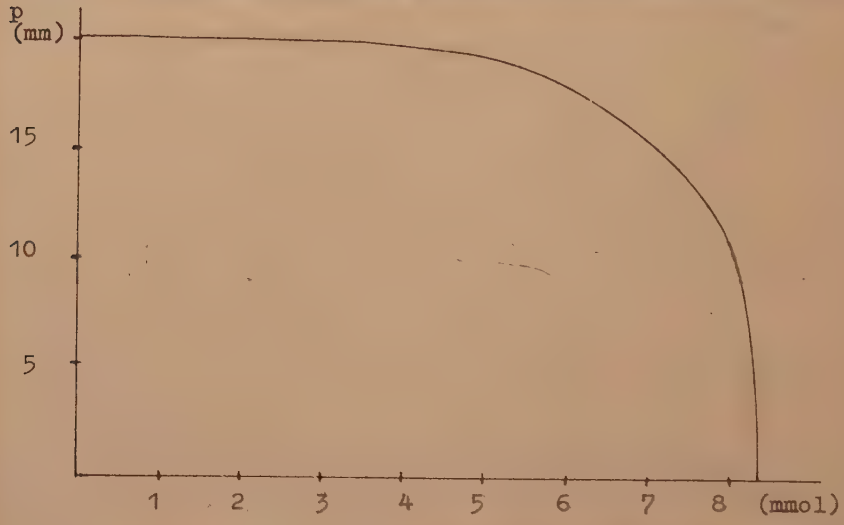


Abb.15:Isothermer Abbau des Hexamminnickelboranats bei +60°C

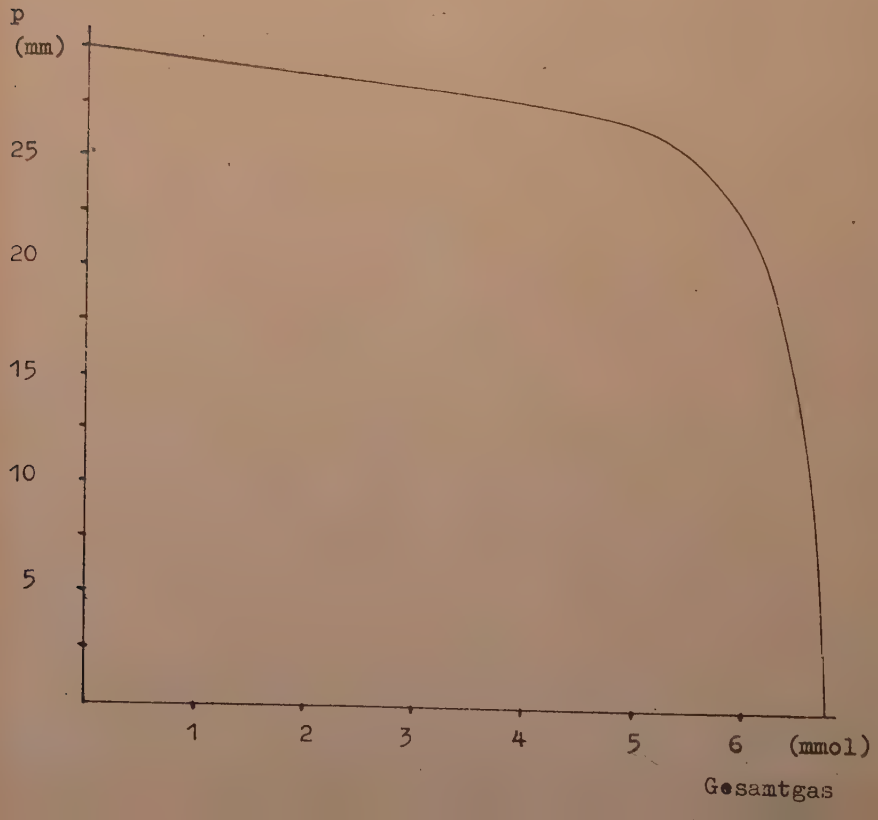


Abbildung 16:
Isothermer Abbau des Hexammin-nickel(II)boranats bei +65 ° C

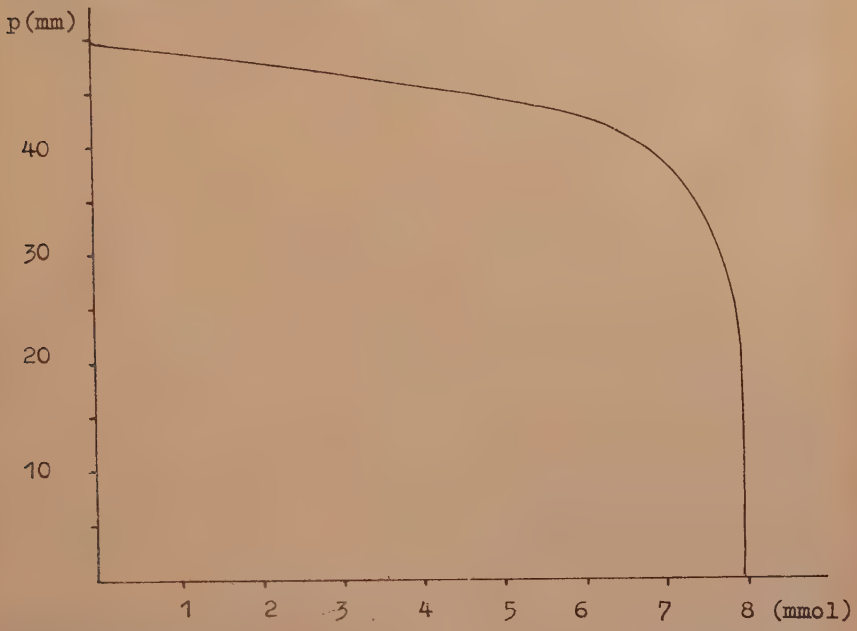


Abbildung 17:
Isothermer Abbau des Hexammin-nickelboranats bei + 70 ° C

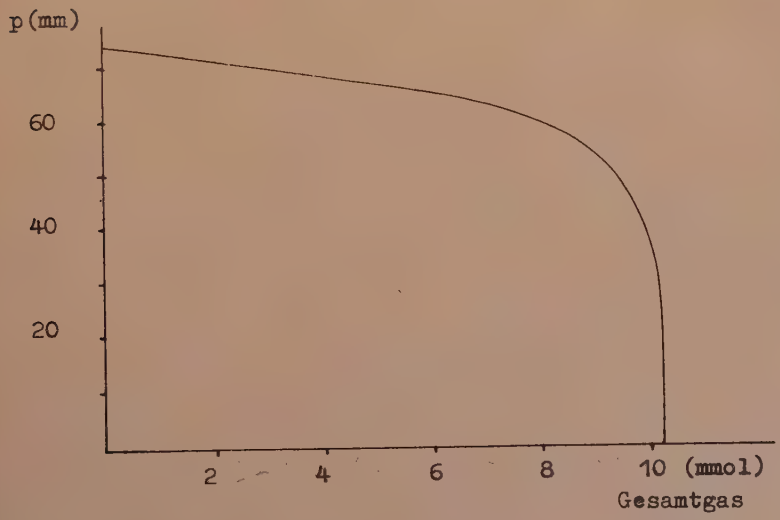


Tabelle 45: Isothermer Abbau des Hexammin-cadmium-boranates bei + 60°C.

Raumtemperatur + 24°C; Einwaage 2.8912 g; Gewichtsverlust 777.8 mg ;Gerät I;Volumen V-B = 402 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	83	4.5	87.5	1.91	0.23	0.23	1.15	0.162	0.162
2	69.5	3	72.5	1.58	0.19	0.42	0.96	0.114	0.276
3	70	3	73	1.59	0.19	0.61	0.95	0.113	0.389
4	69	3	72	1.57	0.19	0.80	0.96	0.114	0.503
5-7	69.5	3	72.5	4.74	0.57	1.37	2.86	0.339	0.842
8	68	3	71	1.55	0.18	1.55	0.94	0.113	0.955
9-10	68	3	71	3.10	0.36	1.91			
11-12	68.5	3	71.5	3.12	0.36	2.27			
13-15	68	3	71	4.65	0.54	2.81			
16-17	67	3	70	3.06	0.36	3.17			
18-19	67.5	3	70.5	3.08	0.36	3.53			
20	67	3	70	1.53	0.18	3.71	11.26	1.335	2.290

Tabelle 45: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge (mmol) titriert pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
21-23	66.5	3	69.5	4.56	0.54	4.25			
24	65.5	3	68.5	1.50	0.18	4.43	3.71	0.438	2.728
25-38	65.5	3	68.5	21.00	2.48	6.91	11.38	1.346	4.074
39-43	64	3	67	7.31	0.87	7.78	4.53	0.536	4.610
44	60.5	3	63.5	1.39	0.16	7.94	0.84	0.095	4.705
45	38.5	2	40.5	0.88	0.10	8.04			
46	3	-	3	0.07	0.01	8.05			
47	1	-	1	0.02	0.00	8.05	0.60	0.070	4.775
				68.21	8.05	8.05	40.14	4.775	4.775

Tabelle 46:
Analysenergebnisse der Untersuchung des Abbauproduktes des Hexammin-cadmiumboranats.

	Cd		B	N	Rest (=H)
Prozente	74.0		13.5	9.5	3.0
G-Atom-Verhältnis	1	:	1.89 :	1.05 :	4.52

Abbildung 18:
Isothermer Abbau des Hexammin-cadmiumboranats.

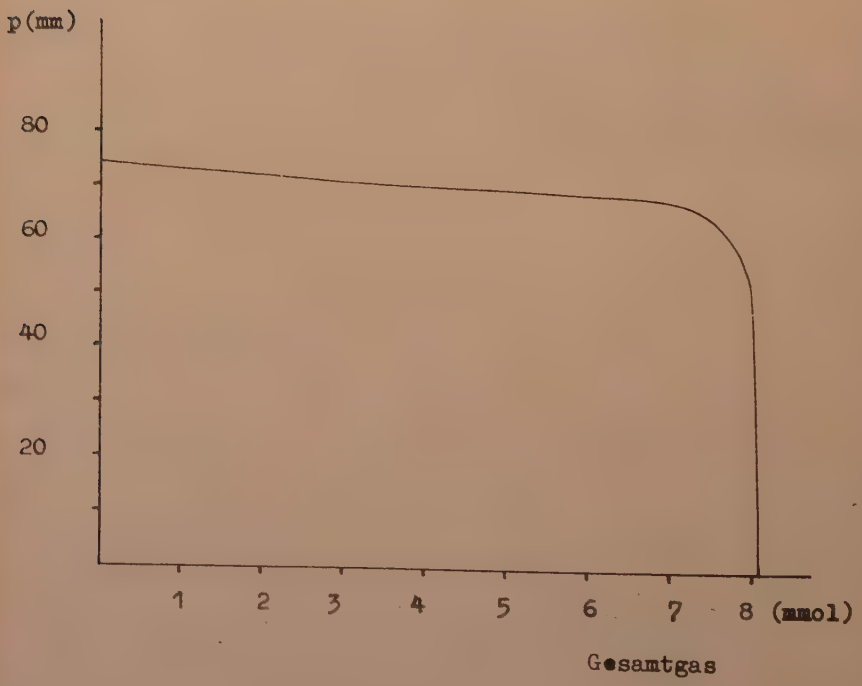


Tabelle 47 : Isothermer Abbau des Tetrammin-zink-boranats bei + 60°C.

Raumtemperatur +20°C; Einwaage 1.4106 g ; Gewichtsverlust 470 mg; Gerät II; Volumen V-B = 397 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	71.5	3.5	75	1.64	0.23	0.23	0.56	0.078	0.078
2	71	3.5	74.5	1.63	0.23	0.46	0.55	0.077	0.155
3	70	3.5	73.5	1.61	0.23	0.69	0.55	0.077	0.232
4-5	68	3	71	3.10	0.44	1.13	1.05	0.147	0.379
6	68.5	3	71.5	1.56	0.22	1.35	0.53	0.074	0.453
7	67	3	70	1.53	0.21	1.56	0.52	0.073	0.526
8-13	66.5	3	69.5	9.12	1.26	2.82	3.13	0.438	0.964
14-16	66	3	69	4.53	0.63	3.45	1.53	0.214	1.178
17	65.5	3	68.5	1.50	0.21	3.66	0.51	0.071	1.249
18-20	66	3	69	4.53	0.63	4.29	1.54	0.215	1.464
21	65	3	68	1.49	0.21	4.50	0.50	0.071	1.535
22	64	3	67	1.46	0.21	4.71	0.49	0.069	1.604

Tabelle 47: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge (mmol) titriert pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
23	63	3	66	1.44	0.20	4.91	0.49	0.069	1.673
24-26	63.5	3	66.5	4.35	0.61	5.52	1.48	0.207	1.880
27-29	63	3	66	4.32	0.61	6.13	1.47	0.206	2.086
30-36	62	3	65	9.94	1.40	7.53	3.36	0.470	2.556
37	62.5	3	65.5	1.43	0.20	7.73	0.48	0.067	2.623
38	60	3	63	1.38	0.19	7.92	0.47	0.066	2.689
39-40	57	3	60	2.62	0.36	8.28	0.89	0.125	2.814
41	54	3	57	1.24	0.17	8.45	0.42	0.059	2.873
42	48	2.5	50.5	1.10	0.15	8.60			
43	22	1	23	0.50	0.07	8.67			
44	8	-	8	0.17	0.02	8.69			
45	2	-	2	0.04	0.00	8.69	0.62	0.085	2.958
				62.23	8.69	8.69	21.16	2.958	2.958

Tabelle 48 :

Analysenergebnisse der Untersuchung des Abbauproduktes des Tetrammin-zink(II)boranats.

	Zn	B	N	Rest (H)
Prozente	62.5	19.2	13.4	4.90
G-Atom-Verhältnis	1 :	1.86 :	1.01 :	5.09

Abbildung 19:

Isothermer Abbau des Tetrammin-zink(II)boranats.

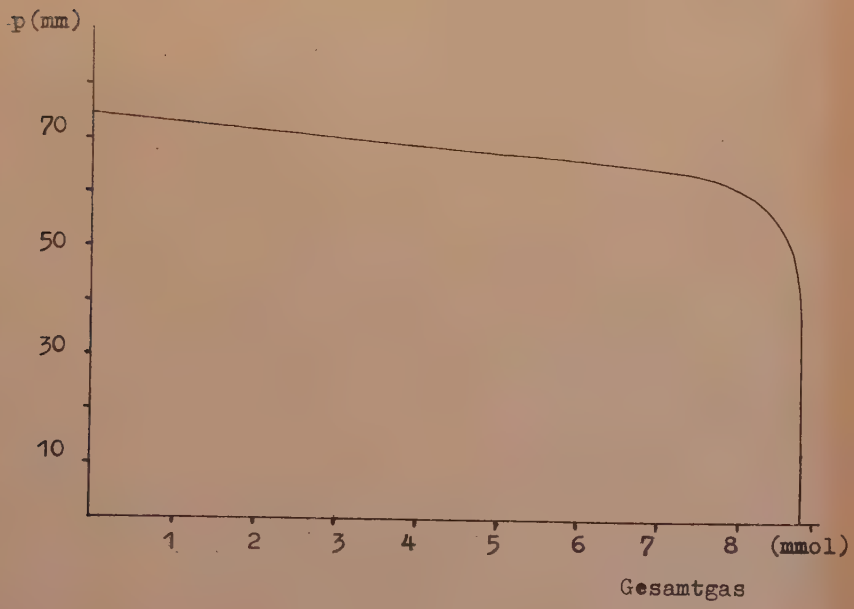


Tabelle 49: Isothermer Abbau des Diammin-silber(I)-boranats bei -10°C.

Raumtemperatur +23°C;Einwaage nach dem Abbau 2.5680 g; Gewichtsverlust berechnet 294.4 mg; Gerät II; Volumen V-B = 397 ml

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
1	140	7	147	3.20	0.22	0.22	1.10	0.076	0.076
2	138	7	145	3.16	0.22	0.44	1.05	0.072	0.148
3	137	7	144	3.14	0.22	0.66	1.04	0.072	0.220
4	133	7	140	3.05	0.21	0.87	1.01	0.070	0.290
5	131	7	138	3.01	0.21	1.08	0.98	0.067	0.357
6	129	7	136	2.96	0.20	1.28	0.96	0.066	0.423
7	125	7	132	2.88	0.20	1.48	0.97	0.067	0.490
8	121	6.5	127.5	2.78	0.19	1.67	0.93	0.064	0.554
9	117	6.5	123.5	2.69	0.19	1.86	0.88	0.061	0.615
10	114	6	120	2.61	0.18	2.04	0.84	0.058	0.673
11	110	6	116	2.52	0.17	2.21	0.85	0.057	0.730

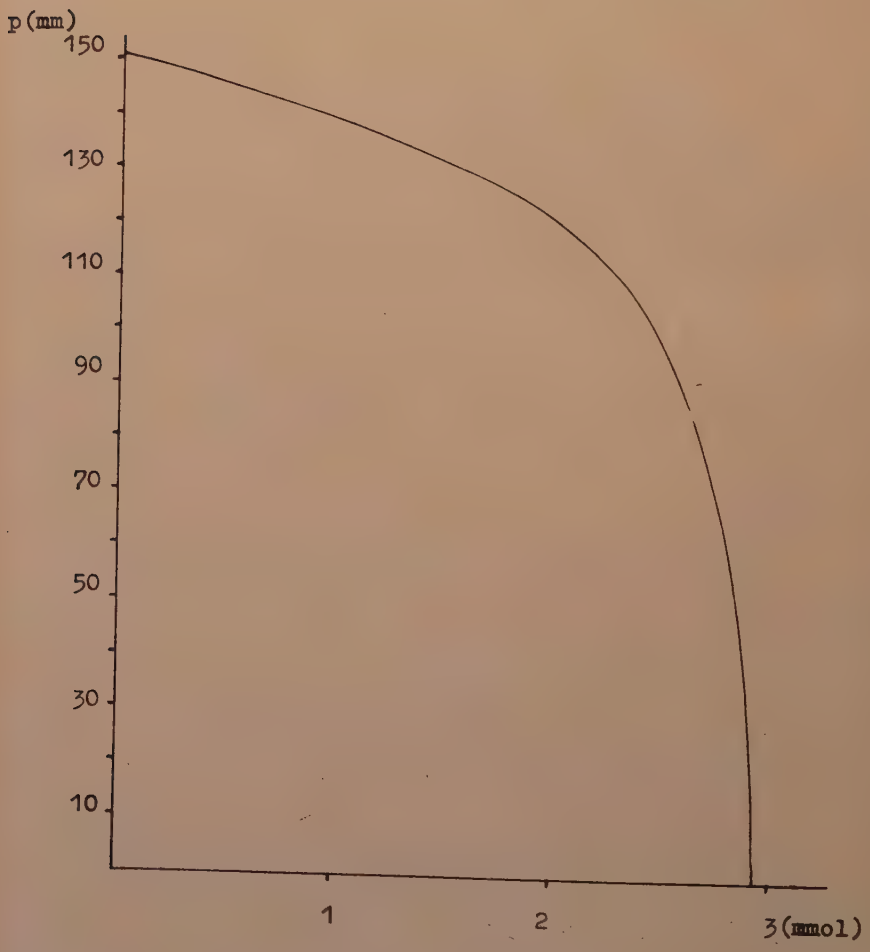
Tabelle 49: Fortsetzung

Nr.	Manometerablesung (mm)			Gasmenge (mmol) pro			Ammoniakmenge titriert (mmol) pro		
	links	rechts	Summe	Einwaage	Mol	Summanden	Einwaage	Mol	Summanden
12	105.5	5.5	111	2.41	0.17	2.38	0.78	0.054	0.784
13	93	5	98	2.13	0.15	2.53	0.71	0.049	0.833
14	83	4	87	1.88	0.13	2.66	0.65	0.045	0.878
15	71.5	3.5	75	1.62	0.11	2.77			
16	50.5	2.5	53	1.17	0.08	2.85			
17	29	1	30	0.65	0.05	2.90			
18	15	-	15	0.32	0.02	2.92			
19	2	-	2	0.04	0.00	2.92	1.25	0.086	0.964
				42.22	2.92	2.92	14.00	0.964	0.964

Tabelle 50:
Analysenergebnisse der Untersuchung des Abbauproduktes des Diamminsilberboranats.

	Ag		B		N		(Rest = H)
Prozente	79		8.5		10.2		2.30
G-Atom-Verhältnis	1	:	1.07	:	0.99	:	3.12

Abbildung 20:
Isothermer Abbau des Diamminsilberboranats.



C) Untersuchung der Oberflächeneigenschaften des Hexammin-kobalt(II)boranates und des Hexammin-nickel(II)boranates nach vorausgegangener thermischer Zersetzung im Wasserstoffstrom.

1. Arbeitsmethode.

Die Abbauprodukte der komplexen Kobalt- und Nickelboranate zeigten magnetische und pyrophore Eigenschaften. Zur Untersuchung ihrer Oberflächenbeschaffenheit wurde die Methode der Äthylenhydrierung im Strömungsversuch (20) herangezogen.

a) Versuchsanordnung:

In Abbildung 21 ist die Versuchsanordnung schematisch wiedergegeben. Äthylen und Wasserstoff wurden in einem Gasometer für konstanten Druck (32) gemischt. Als Sperrflüssigkeit wurde Kochsalzlösung nach F.G.HOFFMANN (33) verwendet. Das Gasgemisch wurde nach den Angaben von G.RIENÄCKER (20) mit konzentrierter Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und getrocknet. Danach gelangte es durch ein Differentialmanometer mit Staukapillare (32), das als Strömungsmesser diente, in das Reaktionsrohr, das den Katalysator enthielt und von dem Heizofen umgeben war. Das Reaktionsprodukt wurde in einer Gasbürette für konstante Strömung aufgenommen und in ein Gasanalysegerät nach Orsat-Fischer überführt, in dem Äthylen mit rauchender Schwefelsäure (34) bestimmt wurde. Dreiwegehähne vor dem Strömungsmesser und nach dem Reaktionsrohr ermöglichten jederzeit während der Äthylenhydrierung eine Analyse des Ausgangs-

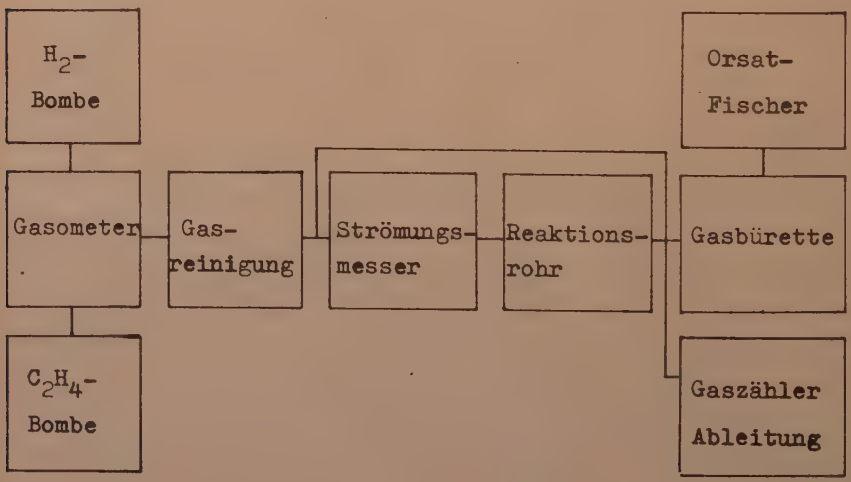
gases und des Reaktionsgases.

Der elektrische Ofen wurde aus einem zylindrischen Aluminiumblock hergestellt.Er war längs der Achse durchbohrt zur Aufnahme des Reaktionsrohres und des Thermometers.Auf seinem Mantel waren der Heizdraht und die Isolierschalen angebracht.Zum Ausgleich des Temperaturgefälles im Ofen war der mittlere Teil der Heizwicklung mit einem Schiebewiderstand verbunden.Mit Hilfe eines Regeltransformators ließen sich konstante Temperaturen einstellen.

Die Eichung des Strömungsmessers erfolgte mit einem Experimentiergaszähler der Firma J.F.Lange,Gelsenkirchen.Das Differentialmanometer war mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt.

Das verwendete Äthylen wurde freundlicherweise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG zur Verfügung gestellt.

Abbildung 21:

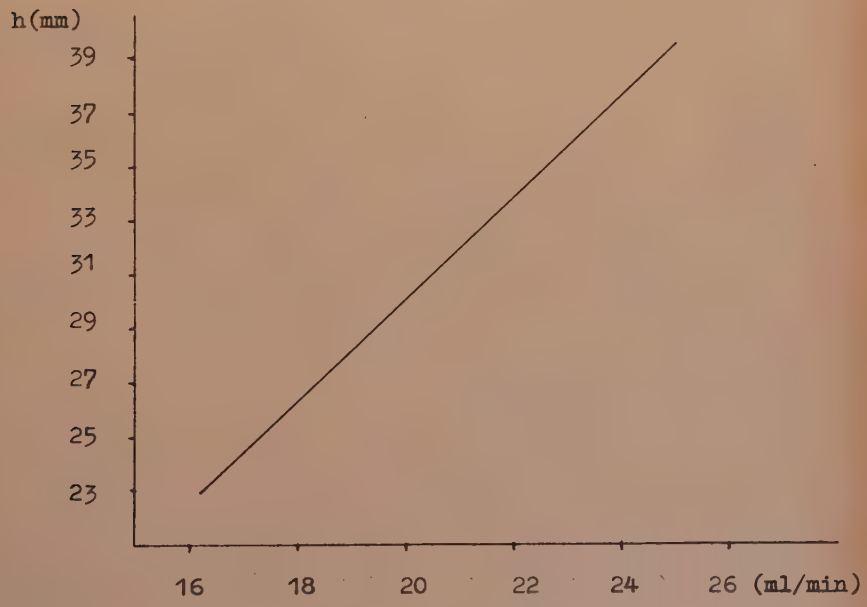


b) Bestimmung der Gerätekonstanten:

Die Hydrierungstemperatur wurde im Reaktionsraum mit einem Thermometer bestimmt und durch einen Transformator geregelt.

Der Strömungsmesser wurde mit Hilfe des Experimentiergaszählers geeicht. Bei verschiedenen Druckdifferenzen in den beiden Manometerschenkeln wurde jeweils die Zeit für den Durchgang eines bestimmten Volumens abgestoppt und daraus die Strömungsgeschwindigkeit in ml/Minute berechnet. Die Druckdifferenzablesungen h in mm wurden gegen die dazugehörigen Strömungsgeschwindigkeiten in ml/min in Abbildung 22 aufgetragen.

Abbildung 22: Eichung des Differentialmanometers.



2. Arbeitsausführung.

a) Äthylenhydrierung mit Testkatalysatoren:

Als Testkatalysatoren dienten hochaktive Kobalt- und Nickelpulver. Sie wurden nach den Angaben von O. SCHMIDT (20) aus den Oxalaten oder basischen Carbonaten durch Reduktion im Wasserstoffstrom gewonnen. Die Reduktion erfolgte jeweils vor der Äthylenhydrierung im Reaktionsrohr bei + 400° C und 150 ml/min Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse und Arbeitsbedingungen enthalten die Tabellen 51 und 52.

b) Äthylenhydrierung mit Hexamminkobalt(II)boranat:

Die Einwaage von 1.5442 g $Co(NH_3)_6(BH_4)_2$ = 500 mg Co entsprach der Menge Co im Testkatalysator. Sie wurde in das Reaktionsrohr eingefüllt und anschließend im Wasserstoffstrom thermisch zersetzt. Noch bei + 420° C erfolgte Ammoniakabgabe, die in der Gasableitung nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde die Äthylenhydrierung im gleichen Reaktionsrohr ausgeführt. Die Zusammensetzung des Ausgangsgases an Äthylen und Wasserstoff war etwa 1:1. Sie ist in Spalte 3, Tabelle 53 angegeben. Spalte 4 enthält den Wert für das Reaktionsgas, der in Spalte 5 und 6 auf 100 ml Ausgangsgas bezogen ist. Spalte 7 gibt an, wieviel Prozent Äthylen in Äthan überführt worden sind.

c) Äthylenhydrierung mit Hexammin-nickel(II)boranat:

Die Einwaage von 1.104 g $Ni(NH_3)_6(BH_4)_2$ = 340 mg Ni entsprach der Menge Ni im Testkatalysator.Sie wurde in das Reaktionsrohr eingefüllt und darauf im Wasserstoffstrom thermisch zersetzt.Anschließend erfolgte die Äthylenhydrierung im gleichen Reaktionsrohr unter den in Tabelle 54 angegebenen Arbeitsbedingungen.Das Ausgangsgas enthielt 46.0% Äthylen.Die Werte für das Reaktionsgas enthält Spalte 4.Sie sind in Spalte 5 und 6 auf 100 ml Ausgangsgas bezogen.Spalte 7 gibt wieder den prozentischen Umsatz der Hydrierungsreaktion an.
Die Entnahme des Reaktionsgases erfolgte bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit.Das Ausgangsgas wurde über die beiden Dreiwegehähne vor dem Strömungsmesser und nach dem Reaktionsrohr in die Gasbürette (Abb.21) gebracht. Von dort wurde das zu untersuchende Gas (jeweils 100 ml) in das Gasanalysegerät nach Orsat-Fischer überführt und Äthylen nach erfolgter Absorption über rauchender Schwefelsäure durch Volumenverminderung bestimmt.Über Kalilauge wurden Verunreinigungen entfernt.

Tabelle 51: Aethylenhydrierung nach der Strömungsmethode mit einem Kobalt-Testkatalysator.

Verwendeter Katalysator: 1.05 g basisches Kobaltcarbonat = 500 mg Co;

Darstellung des Katalysators: nach O.Schmidt (20), 8 Stunden bei +400°C im H_2-Strom reduziert bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 ml / Minute.

Hydrierungstemperatur (°C)	Strömungsgeschwindigkeit (ml/min)	% C_2H_4 Ausgangsgas	C_2H_4 (ml) in 100 ml Reaktionsgas	C_2H_4 (ml) im Reaktionsgas bezogen auf 100 ml Ausgangsgas	C_2H_6 (ml)	prozentischer Umsatz (% der angewandten C_2H_4-Menge)
360	20	49.1	29.8	21.6	27.5	56.01
380	20	49.1	25.2	17.2	31.9	64.97
400	20	49.1	24.1	16.2	32.9	67.01
420	20	49.1	22.8	14.8	34.3	69.86
440	20	49.1	22.9	14.6	34.5	70.27
460	20	49.1	22.1	14.2	34.9	71.08
480	20	49.1	21.9	14.1	35.0	71.28
500	20	49.1	19.9	12.5	36.6	74.54
520	20	49.1	21.8	14.0	35.1	71.49

Tabelle 51: Fortsetzung

Hydrierungs-temperatur (°C)	Strömungs-geschw. (ml/min)	% C_2H_4 Ausgangs-gas	C_2H_4 (ml) in 100 ml Reaktions-gas	C_2H_4 (ml) im Reaktionsgas bezogen auf 100 ml Ausgangsgas	C_2H_6 (ml)	Umsatz (%)
420	150	49.1	25.1	17.1	32.0	65.17
440	150	49.1	24.5	16.5	32.6	66.40
460	150	49.1	24.2	16.0	33.1	67.41
480	150	49.1	24.1	16.2	32.9	67.01
520	180	49.1	29.8	21.6	27.5	56.01
550	200	49.1	30.0	21.5	27.6	56.21

Tabelle 52:Aethylenhydrierung nach der Strömungsmethode mit einem Nickel-Testkatalysator.
Verwendeter Katalysator: 1 g $NiCO_3$ = 0.34 g Ni;
Darstellung des Katalysators:nach O.Schmidt(20); 8 Stunden bei + 400°C im H_2-Strom reduziert,Strömungsgeschwindigkeit 150 ml /Minute.

Hydrierungstemperatur (°C)	Strömungsgeschwindigkeit (ml/min)	% C_2H_4 Ausgangsgas	C_2H_4 (ml) in 100 ml Reaktionsgas	C_2H_4 (ml) im Reaktionsgas bezogen auf 100 ml Ausgangsgas	C_2H_6 (ml)	prozentischer Umsatz (% der angewandten C_2H_4-Menge)
22	20	50.0	10.8	6.05	43.5	87.7
100	20	50.0	8.2	4.47	45.5	91.2
150	20	50.0	3.1	1.60	48.4	96.8
250	20	50.0	2.6	1.34	48.6	97.2
300	20	50.0	2.6	1.34	48.6	97.2
350	20	50.0	2.1	1.07	48.9	97.8
400	20	50.0	2.1	1.07	48.9	97.8
450	20	50.0	1.6	0.82	49.2	98.4
500	20	50.0	1.6	0.82	49.2	98.4

Tabelle 53: Aethylenhydrierung nach der Strömungsmethode mit Hexammin-kobalt(II)boranat.

Einwaage: 1.5442 g $Co(NH_3)_6\ (BH_4)_2$ = 500 mg Co;

Vorbehandlung: 8 Stunden bei + 420°C im H_2-Strom reduziert (150 ml/min).

Hydrierungs-temperatur (°C)	Strömungs-geschwin-digkeit (ml/min)	% C_2H_4 Ausgangs-gas	C_2H_4 (ml) in 100 ml Reaktions-gas	C_2H_4(ml) im Reaktionsgas bezogen 100ml Ausgangsgas	C_2H_6 (ml)	prozentischer Umsatz (% der angewandten C_2H_4-Menge)
360	20	49.8	2.0	1.02	48.78	97.95
380	20	49.8	1.1	0.56	49.24	98.88
400	20	49.8	0.9	0.46	49.34	99.08
420	20	49.8	0.0	0.0	49.80	100.00
440	20	49.8	0.2	0.1	49.7	99.80
460	20	49.8	0.2	0.1	49.7	99.80
480	20	49.8	0.2	0.1	49.7	99.80
500	20	49.8	0.2	0.1	49.7	99.80
520	20	49.8	0.2	0.1	49.7	99.80

Tabelle 53: Fortsetzung

Hydrierungs-temperatur (°C)	Strömungs-geschw. (ml/min)	% C_2H_4 Ausgangsgas	C_2H_4 (ml) in 100 ml Reaktionsgas	C_2H_4 (ml) im Reaktionsgas bezogen auf 100ml Ausgangsgas	C_2H_6 (ml)	Umsatz (%)
420	150	47.0	0.4	0.21	46.79	99.55
440	150	47.0	0.4	0.21	46.79	99.55
460	150	47.0	0.4	0.21	46.79	99.55
480	150	47.0	0.5	0.27	46.73	99.42
520	180	47.0	3.9	2.15	44.85	95.43
550	200	47.0	6.7	3.81	43.19	91.89

Tabelle 54: Aethylenhydrierung nach der Strömungsmethode mit Hexammin-nickel(II)boranat.

Einwaage: 1.104 g $Ni(NH_3)_6(BH_4)_2$ = 0.34 g Ni;

Vorbehandlung: 8 Stunden bei + 420°C im H_2-Strom reduziert (150 ml/min).

Hydrierungs-temperatur (°C)	Strömungs-geschwindig-keit (ml/min)	% C_2H_4 Ausgangs-gas	C_2H_4(ml) in 100 ml Reaktions-gas	C_2H_4 (ml) im Reaktionsgas bezogen auf 100 ml Ausgangsgas	C_2H_6 (ml)	prozentischer Umsatz (% der angewandten C_2H_4-Menge)
22	20	46.0	45.4	44.8	1.2	2.61
100	20	46.0	45.4	44.8	1.2	2.61
150	20	46.0	44.6	43.5	2.5	5.43
250	20	46.0	43.8	42.1	3.9	8.47
300	20	46.0	44.2	42.7	3.3	7.17
350	20	46.0	43.2	41.0	5.0	10.85
400	20	46.0	42.9	40.4	5.6	12.19
450	20	46.0	42.5	39.9	6.1	13.25
500	20	46.0	40.2	36.3	9.7	21.10
550	20	46.0	40.2	36.3	9.7	21.10

V.Diskussion:

Während sich die salzartigen und nichtsalzartigen Boranate in der Art ihrer Bindung unterscheiden und so eine leichte Klassifizierung ermöglichen,sind die Grenzen bei den Übergangsmetallboranaten nicht so klar zu ziehen. Nach G.N.SCHRAUZER (9) gilt als Grenzwert ca 40% prozentualer Ionencharakter.Die salzartigen Boranate mit höherem I.C.Wert sind in Äther völlig unlöslich .Lithiumboranat (I.C. = 37),Silberboranat (I.C.=34),Kupferboranat (I.C.=31),Zinkboranat (I.C.=11) und Cadmiumboranat (I.C.=15) sind ätherlöslich und zeigen unterschiedliche Anteile an kovalenter Bindung.Auch Titanboranat (I.C.=17),Zirkonboranat (I.C.=12) und Hafniumboranat(I.C.=12) lassen sich gut einfügen.Stark kovalent müßten die Boranate des Mangans (I.C.=6)und Nickels (I.C. etwa 3) sein.Ihre Darstellung gelang bisher nur in Form von Solvaten oder Anlagerungskomplexen.Zusätzlich wirken bei den Übergangsmetallboranaten die besondere Elektronenstruktur und Polarisation. Wegen der stark reduzierenden Wirkung des Boranatwasserstoffs erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur Reduktion zum borhaltigen Metall.Bei tieferen Temperaturen und durch Solvatisierung lassen sich jedoch andere Bedingungen schaffen,die eine Isolierung von Übergangsmetallboranaten in Form stabiler Solvate ermöglichen.

Im Bereiche dieser Überlegung gelingt die Stabilisierung

des Kobalt(II)boranats und Nickel(II)boranats bei Temperaturen um 0°C in Form der sonst sehr stabilen Ammoniakate. Diese Übergangsmetallkomplexboranate zersetzen sich jedoch schon bei Raumtemperatur, wobei Ammoniak noch komplex gebunden bleibt und die Zersetzung vom BH_4^--Ion her beginnt. Im Gegensatz zu den bekannten Hexamminverbindungen des Kobalts und Nickels sind diese jedoch sehr instabil und geben schon bei +50°C 5/6 ihres Ammoniakstickstoffs im Vakuum ab. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Äther wird eine salzartige Struktur vermutet.

Noch viel instabiler sind das Tetrammin-kupfer(II)boranat und Diammin-silber(I)boranat. Sie sind nur im thermischen Existenzbereich der betreffenden Metallboranate stabil. Infolge der geringeren Ligandenzahl und des edleren Charakters kann keine größere Stabilisierung erreicht werden. Im Gegensatz zum Kupferboranat, das einwertig vorliegt, läßt sich beim Tetrammin-kupfer(II)boranat die zweiwertige Oxydationsstufe des Kupferboranats stabilisieren.

Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Jodiden. Kupfer(II)jodid ist äußerst instabil und geht leicht in Kupfer(I)jodid über. Das starke elektrische Feld des Cu^{2+}-Ions führt zu großer Deformation des J^--Ions. Unter Abspaltung eines Elektrons entsteht das einwertige CuJ mit einem schwächeren Felde. Die Polarisationswirkung des zweiwertigen Kupfers läßt sich durch Komplexbildung abschwächen. Vom Kupfer(II)jodid kann man das Ammoniakat $Cu(NH_3)_4J_2$

darstellen.

Der Ionenradius des BH_4^--Ions von 2.04 Å (ABRAHAMS (35)) liegt zwischen dem des J^--Ions von 2.20 Å und dem des Br^--Ions von 1.95 Å . -- Die Polarisierbarkeit des BH_4^--Ions wurde von STOCKMAYER (16) mit 3.94 Å angegeben. Sie ist etwas kleiner als die des Bromids von 4.16 Å.

Hexamminkobalt(II)boranat zeigt ähnliche thermische Instabilität wie das von PARRY (15) beschriebene Hexamminkobalt(III)boranat.Beide Verbindungen unterscheiden sich in Farbe und Zusammensetzung.In wässrig-ammoniakalischer Lösung ist die dreiwertige Komplexverbindung nicht darstellbar.Das starke Reduktionsvermögen des Natriumboranates führt zur zweiwertigen Verbindung.In beiden Fällen verläuft der thermische Abbau heterogen.Parry formuliert den Abbau seiner Verbindungen allgemein:

$$M(NH_3)_6\,(BH_4)_3 \longrightarrow \underbrace{M_aB_{a+b}\cdot N_bH_x} + (BH_3NH_3)_n + NH_3 + H_2$$

$$MB + NBH_{x/b}$$

Beim thermischen Abbau des Hexamminkobalt(II)boranats und dem der anderen Verbindungen werden im Tensieudiometer mehr Ammoniak und Wasserstoff gefunden.

Ob das Abbauprodukt neben polymeren Borazanen ein Metallborid oder die beiden Elemente enthält,bedarf noch einer genaueren Untersuchung.Die Äthylenhydrierung läßt vermuten, daß Boride vorliegen.Hexamminnickel(II)boranat hydriert nach der thermischen Zersetzung nur gering und Hexammin-

kobalt(II)boranat erst bei Temperaturen von +360°C aufwärts.Die elementaren Metallpulver würden schon bei Raumtemperatur Äthylen hydrieren.

Die magnetischen und pyrophoren Eigenschaften können auch Boride haben.Eventuell ist eine röntgenstrukturanalytische Aufklärung des Problems möglich.Es muß dabei jedoch berücksichtigt werden,daß bei vielen Boriden Bor in das Kristallgitter des Metalls eingebaut ist und Boride gleiche Strukturen wie Metalle haben können.

Die guten katalytischen Eigenschaften des thermisch zersetzten Hexamminkobaltboranats können auch die katalytischen Eigenschaften eines Kobaltborides sein (36).

Der Borverlust der thermischen Abbauprodukte ist quantitativ bei den abgepumpten Gasmengen nicht verfolgt worden. Ein qualitativer Nachweis in der Kühlfalle und die Borazanbildung in der Apparatur genügten.WIBERG (10) formuliert den thermischen Zerfall einiger Metallboranate sowohl unter Bildung elementaren Bors und Wasserstoffs als auch unter Diboranbildung.Beim thermischen Zerfall binärer Hydride kann sich das primär entstehende Borin sowohl zum Diboran stabilisieren als auch in Bor und Wasserstoff zerfallen.Diboran schließlich reagiert sekundär mit Lewis-Basen (Ammoniak) unter Borazanbildung. Die im Tensieudiometer entstandenen Nebel,Tröpfchen und Kristalle lassen diese Sekundärreaktion vermuten.Da ein Teil des beim Zerfall entstehenden Borins sofort mit Ammoniak reagieren kann,ist Borazanbildung auch im Tensieudiometerwägegefäß zu erwarten.Wahrscheinlich ist der Stickstoff nach dem thermischen Abbau so gebunden.

Die Bildung von Übergangsmetallkomplexboranaten mit anderen Liganden und die Darstellung analoger Verbindungen wurde neuerdings durch die Veröffentlichung von F.SCHUBERT und K.LANG bestätigt (7).
Nach der in dieser Dissertation beschriebenen Arbeitsmethode zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexboranaten werden in Zukunft gewiß noch zahlreiche Verbindungen mit anderen Liganden gewonnen werden.Eine technische Verwendbarkeit der Übergangsmetallkomplexboranate zur Synthese der N-Alkyl-Borazane ist bereits nachgewiesen worden (7).Andere Verwendungsmöglichkeiten müssen noch geprüft werden.

VI. Zusammenfassung:

1.Die Darstellung folgender Übergangsmetallkomplexboranate gelang in konzentrierter Ammoniaklösung durch doppelte Umsetzung von Natriumboranat mit den entsprechenden Metallsalzen:

$Co(NH_3)_6\ (BH_4)_2$ Hexamminkobalt(II)boranat,
$Ni(NH_3)_6\ (BH_4)_2$ Hexammin-nickel(II)boranat,
$Cd(NH_3)_6\ (BH_4)_2$ Hexammincadmium(II)boranat,
$Zn(NH_3)_4\ (BH_4)_2$ Tetramminzink(II)boranat,
$Ag(NH_3)_2\ (BH_4)$ Diamminsilber(I)boranat,
$Cu(NH_3)_4\ (BH_4)_2$ Tetramminkupfer(II)boranat.

2.Die Verbindungen ließen sich nur bei relativ tiefen Temperaturen darstellen.Die Komplexverbindungen des Kobalts,Nickels,Cadmiums und Zinks wurden bei - 10° C gewonnen.Diamminsilber(I)boranat wurde bei - 43° C als farbloses,kristallines Produkt erhalten und zersetzte sich schon oberhalb von - 40° C.Bei - 35°C wurde Tetramminkupfer(II)boranat isoliert.Es zersetzte sich bei - 30° C.

3.Qualitative Voruntersuchungen ergaben,daß sich auch mit anderen Liganden stabile,gefärbte Übergangsmetallkomplexboranate darstellen lassen.

4.Der isotherme Abbau der Ammoniakate führte nicht zur Isolierung höherer oder niederer Ammoniakate.Mit der ersten Ammoniakabgabe begann auch die Zersetzung des Boranat-Anions.Ein Teil des Bors wurde mit abgepumpt und schied sich in Form von Öltröpfchen ab,die sich in Kristalle umwandelten.Vermutlich handelt es sich um Borazane,die sekundär aus Ammoniak und Diboran entstanden sind.

5.Die Abbauprodukte des Hexamminkobalt(II)boranates und des Hexammin-nickel(II)boranates zeigten magnetisches und pyrophores Verhalten.

6.Bei der Äthylenhydrierung wurde beobachtet,daß Hexamminkobalt(II)boranat nach thermischer Zersetzung im Wasserstoffstrom bei Temperaturen oberhalb von + 360° C katalytisch hochaktiv ist.Hexammin-nickel(II)-boranat hydriert Äthylen nur gering.

VII. Literaturverzeichnis:

1) H.I.SCHLESINGER,R.TH.SANDERSON,A.B.BURG:
J.Amer.chem.Soc. 61 , 536 (1939) ; 62 , 3421 (1940)

2) A.M.SOLDATE:
J.Amer.chem.Soc. 69 , 987 (1947)

3) W.C.PRICE:
J.chem.Physics 17 , 217 (1949)
S.H.BAUER:
J.Amer.chem.Soc. 68 , 312 (1946) ; 72 , 622,1864 (1950)

4) E.WIBERG :
„Neuere Entwicklungslinien der Borchemie" in
"Papers presented to the Section on Inorganic Chemistry",
London 1958,Seite 428
O.KLEJNOT:
17.Jupac Kongreß,München 1959,Kurzref. A 212

5) R.T.SANDERSON:
"Chemical Periodicity",New York 1960,Seite 183

6) R.B.HESLOP,P.L.ROBINSON:
"Inorganic Chemistry",Amsterdam 1960,Seite 260

7) F.SCHUBERT,K.LANG:
Angew.Chem. 72 , 994 (1960)

8) R.T.SANDERSON:
J.Amer.chem.Soc. 74 ,272 , 4792 (1952) ;
J.chem.Educat. 29 , 539 (1952) ; 31 , 238 (1954)

9) G.N.SCHRAUZER:
Naturw. 42 , 43 , 438 (1955)

10) E.WIBERG,W.HENLE:

Z.Naturforsch. 7b , 575 , 579 , 582 (1952)

11) H.I.SCHLESINGER,H.C.BROWN:

J.Amer.chem.Soc. 75 , 215 (1953)

12) A.C.STEWART,G.W.SCHAEFFER:

J.inorg.nucl.Chem. 3 , 194 (1956)

13) G.MONNIER:

Ann.chim. (Paris) (13) , 2 , 14 (1957)

14) E.WIBERG:

Z.Naturforsch. 7b , 582 (1952)

15) R.W.PARRY,D.R.SCHULTZ,P.R.GIRARDOT:

J.Amer.chem.Soc. 80 , 1 (1958)

16) W.H.STOCKMAYER,D.W.RICE,C.C.STEPHENSON:

J.Amer.chem.Soc. 77 , 1980 (1955)

17) G.KORTÜM:

„Lehrbuch der Elektrochemie",2.Auflage,Weinheim 1957,

Seite 276 , 277

18) G.F.HÜTTIG:

Z.anorg.allg.Chem. 114 , 161 (1920)

19) K.B.JAZIMIRSKI:

„Thermochemie von Komplexverbindungen",Berlin 1956,

Literaturverzeichnis Seite 182

20) G.RIENÄCKER,E.BROMMER:

Z.anorg.allg.Chem. 236 , 263 (1938); 242 , 302 (1939) ;

274 , 47 (1953)

O.SCHMIDT:

Z.physic.Chem.A. 118 , 208 (1925)

21) F.R.MEYER,G.RONGE:
Z.angew.Chem. 52 , 637 (1939)

22) P.EHRLICH,TH.KEIL:
Z.analyt.Chem. 165 , 189 (1959)

23) H.I.SCHLESINGER:
J.Amer.chem.Soc. 75 , 215 (1953)

24) E.SCHULEK,G.VASTAGH:
Z.analyt.Chem. 84 , 167 (1931)

25) R.FRESENIUS,G.JANDER (Hrsg.):
„Handbuch der analytischen Chemie",Berlin 1942,
Teil 3,Band III,Seite 21

26) G.SPACU,J.DICK:
Z.analyt.Chem. 71 , 97 (1927)

27) G.SCHWARZENBACH:
„Die komplexometrische Titration",Stuttgart 1955,
Seite 60,65,69

28) O.BRUNCK:
Z.angew.Chem. 20 , 834 , 1844 (1907)

29) G.JANDER,K.F.JAHR:
„Maßanalyse",Berlin 1956,Seite 194, 198

30) G.SPACU:
Z.analyt.Chem. 71 , 185 (1927)

31) P.W.SCHENK,W.MÜLLER:
Angew.Chem. 71 , 457 (1959)

32) G.BRAUER:
„Handbuch der präparativen anorganischen Chemie",
2.Auflage,1.Band,Stuttgart 1960,Seite 73 , 82 , 88

33) F.G.HOFFMANN:

Angew.Chem. 39 , 23 (1926)

34) F.BAYER,G.WAGNER:

„Die chemische Analyse",Band 39,Stuttgart 1960,S.107

35) S.C.ABRAHAMS,L.KAINAJS:

J.chem.Physics 22 , 434 (1954)

36) CORSON:

Catalysis III , 79 (1955)

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. P. W. Schenk möchte ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit danken.

Dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) sowie der Kali-Chemie AG Hannover danke ich für die mannigfaltige Förderung der Arbeit.

Lebenslauf.

Am 21. Juni 1924 wurde ich als Sohn des Klempnermeisters Curt Müller und seiner Ehefrau Anna in Leipzig geboren. Dort besuchte ich von 1930 bis 1934 die Volksschule und von 1934 bis 1942 die Ostwaldschule, die ich mit der Reifezuerkennung verließ.

Vom 20. März 1942 bis Kriegsende diente ich bei der Fliegertruppe.

Ich nahm von Oktober 1945 bis März 1946 an einem Kriegsteilnehmerkursus der Nikolai-Ostwaldschule in Leipzig teil und legte dort im März 1946 mein Abitur ab.

Vom Sommersemester 1946 bis zum Sommersemester 1949 war ich an der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig für das Fach Germanistik immatrikuliert.

An der Freien Universität Berlin studierte ich vom Wintersemester 1949/50 bis zum Sommersemester 1958 Chemie.

Meine Diplomarbeit führte ich im Institut für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. P. W. Schenk über das Thema: „Zur Kenntnis der dithionigen Säure" aus.

Nach abgelegter Diplomprüfung im Juli 1958 begann ich mit der Anfertigung vorliegender Dissertation.